Einzelschriften

zur

Chemischen Technologie

herausgegeben

von

Dr. Th. Weyl

Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin

Erste Lieferung: Papier

Von

Prof. G. Dalén

Zweite verbesserte Auflage



1 9 2 1

Leipzig / Verlag von Johann Ambrosius Barth

Otto Wigand'sche Buchdruckerei G. m. b. H., Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

B. Prüfung des Papiers.

Einleitung.

Das Papier ist ein dünnes, biegsames, aus unregelmäßig durcheinander liegenden kleinen Pflanzenfasern bestehendes Gebilde, das dadurch entsteht, daß in Wasser aufgeschwemmte, fein zerteilte Fasern mittels eines Siebes aufgefangen und durch Ablaufenlassen, Abpressen und Trocknen von dem anhaftenden Wasser befreit werden.

Geschichtliches[1]. Seinen Namen hat das Papier von dem Beschreibstoff des Altertums, dem Papyrus, erhalten. Der Papyrus, welcher in Ägypten bereits mehrere Jahrtausende v. Chr. für Schreibzwecke Verwendung fand, wurde aus dem Stengel eines Schilfes (Papyrus antiquorum) hergestellt. Nach Entfernen der äußeren Schicht wurde der Stengel zu dünnen Scheiben geschnitten, von denen so viele nebeneinander gelegt wurden, wie der Bogen lang werden sollte. und dann senkrecht zu diesen Scheiben eine zweite Schicht. Durch Pressen wurde das Ganze vereinigt, wobei die in dem Stengel enthaltenen klebrigen Säfte als Bindemittel dienten. Nach dem Trocknen wurde der Bogen durch Bearbeitung mit dem Hammer geschmeidig gemacht, geglättet und beschnitten. Der Papyrus wurde im Anfang unserer Zeitrechnung zum Teil von dem Pergament und später von dem Papier vollständig verdrängt. Die älteste bis auf unsere Zeit erhaltene Papyrusurkunde stammt etwa aus dem Jahre 2400 v. Chr., die letzte aus dem 9. Jahrhundert n. Chr.

Das eigentliche Papier dürfte zuerst in China hergestellt worden sein. Die älteste sichere Nachricht, die wir über Papier haben, geht zurück auf das Jahr 123 v. Chr. Der Minister Tsai-Lün führte dann eine wichtige Verbesserung in der Fabrikation des Papiers ein, indem er aus Nessel und dem Bast des Papiermaulbeerbaumes (Broussonetia papyrifera), sowie aus Gewebeabfällen Papier herstellen ließ. In China sind seitdem keine nennenswerten Fortschritte in der Herstellung des Papiers zu verzeichnen; die Japaner dagegen haben, ungeachtet sie noch mit sehr einfachen Gerätschaften arbeiten, im Laufe der Zeit die Papiermacherkunst auf eine so hohe Stufe von Vollkommenheit gebracht, daß das japanische Papier für viele Zwecke als unübertroffen gilt. Von China verbreitete sich die Papiermacherkunst langsam nach

[1] Briquet: Papiers et Filigranes. (1888.) — Kirchner: Wasserzeichen des XIV. Jahrh. — Karabacek: Das arabische Papier. (1887.) — Kirchner: Das Papier, I. Bd. (1897.)

Weston. Im Jahre 751 n. Chr. stellten in Samarkand chinesische Kriegsgefangene aus Gräsern und Pflanzen Papier her. Von dort aus verbreiteten die Araber sehr schnell die Kunst. So wurde in Bagdad eine Papierfabrik errichtet und schon im 10. Jahrhundert hatte in Ägypten das Papier den Papyrus ziemlich vollständig verdrängt. Wie aus Urkunden und der mikroskopischen Prüfung hervorgeht, wurden Taue und Lumpen, vorzugsweise leinene, zur Herstellung des Papiers verwendet. Dem Siegeszug der Araber folgend, kam die Kunst im 11. Jahrhundert nach Spanien, wo sie besonders in Valenzia und Toledo ausgeübt wurde. Nach Frankreich dürften die Kenntnisse entweder über Spanien oder durch die Kreuzfahrer direkt vom Orient gekommen sein. In Spanien verfiel die Kunst nach dem Vertreiben der Mauren bald wieder und ist dort nie mehr zur Blüte gelangt.

Ende des 12. Jahrhunderts gab es in Südfrankreich Papiermühlen, und die Industrie entwickelte sich dort so erheblich, daß Westdeutschland im 14. und 15. Jahrhundert seinen Hauptbedarf an Papier dort deckte. Von Frankreich verbreitete sich die Papiermacherkunst nach Holland, England und Westdeutschland. In Italien dürften ebenfalls die Araber die Fabrikation im 9. und 10. Jahrhundert eingeführt haben. Dort wurden mehrere Verbesserungen vorgenommen. Die Stoffmühle wurde durch die Stampfwerke ersetzt, und statt der Leimung mit Stärke die sog. tierische Leimung eingeführt. Das älteste tierisch geleimte Papier stammt aus dem Jahre 1271. Das älteste bekannte Wasserzeichen, vom Jahre 1285, stammt ebenfalls aus Italien. Von Italien wurde Deutschland lange Zeit mit Papier versorgt, weshalb bis in das 16. Jahrhundert hinein das Papier der meisten uns erhaltenen Papierurkunden italienischen Ursprungs ist.

Wann die erste Papiermühle in Deutschland gebaut wurde, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Zwischen Köln und Mainz sollen 1320 die ersten gearbeitet haben. Die erste Papiermühle, von der wir sichere Nachrichten besitzen, lag in Nürnberg. Der Besitzer, Ulmann Stromer, berichtet in seinem Tagebuch „Büchel von meine Abenteuer und mein Geschlecht", welches im Germanischen Museum in Nürnberg aufbewahrt wird, über die Inbetriebsetzung dieser Mühle. Lombardische Papiermacher leiteten den Bau und stellten 1390 die ersten Bogen her. Die Erfindung der Buchdruckerkunst (1455), die Reformation (1517) und das Erscheinen der ersten deutschen, regelmäßig herauskommenden Zeitung (1609), der bald weitere folgten, beförderte nun den Papierverbrauch und ließ eine Mühle nach der anderen schnell entstehen. Durch den 30jährigen Krieg fand diese Blütezeit der deutschen Papiermacherkunst ihren vorläufigen Abschluß, und erst nach dem 7jährigen Kriege wurden ernste Anstrengungen zur Hebung der Papierindustrie gemacht. So ließ Friedrich der Große 1781 in Spechthausen eine Papiermühle nach holländischem Muster bauen und sorgte auch sonst durch Privilegien aller Art für die Förderung der Papierindustrie.

Inzwischen hatten die Holländer die Führung übernommen und durch Erfindung des Mahlholländers (um etwa 1670) und Verbesserungen der Schöpfformen die Herstellung des Papiers wesentlich gefördert. Die holländischen Papiere wurden deshalb lange als die besten angesehen.

In England wurde die erste Mühle etwa 1490 errichtet, aber erst nachdem Whatman etwa 1780 seine nach holländischem Muster gebaute Fabrik in Maidston in Betrieb gesetzt hatte, wurden gute Papiere hergestellt. In Dänemark wurde die erste Mühle 1540, in Schweden 1550 gebaut; die älteste in Amerika stammt aus dem Jahre 1690. In den meisten Ländern traten, je nach den politischen und wirtschaftlichen Verhältnissen, Zeiten des Aufblühens oder des Verfalles ein, und zuweilen mußten die Regierungen durch Privilegien und Verordnungen dem Mangel an gutem Papier abzuhelfen suchen. Von diesem Wechsel zeugt in deutlicher Weise das Aussehen und der jetzige Zustand des aus den verschiedenen Ländern und Zeiten stammenden Papiers.

Mitte des 18. Jahrhunderts machte sich der Mangel an geeignetem Fasermaterial für die Papierfabrikation sehr bemerkbar. Dieser Mangel war zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß man zur Herstellung von weißen Papieren nur ungefärbte und rein weiße Lumpen verwenden konnte. Nachdem Ende des 18. Jahrhunderts die Chlorbleiche entdeckt und in Ausübung gekommen war, trat hierin eine Besserung ein. Erst nachdem die 1799 erfundene Papiermaschine allgemeine Verbreitung gefunden hatte und durch viele Verbesserungen leistungsfähig geworden war, trat wieder die Stoffnot ein. Durch die etwa 1850 beginnende Verwendung des Holzschliffes und die in den darauf folgenden Jahrzehnten gemachten Erfindungen von Braunschliff, Natron- und Sulfit-Zellstoff wurde der Mangel an Faserstoff für lange Zeit vollkommen beseitigt und die Lumpen, welche früher den ganzen Bedarf von Papierfasern decken mußten, sind auf den meisten Gebieten von den billigeren und bequemer zu verarbeitenden Zellstoffen verdrängt worden. Die Lumpen werden jetzt nur zu den feineren Schreib- und Druckpapieren sowie für einige Sondererzeugnisse verwendet.

Wenn auch für die nächste Zukunft kein allgemeiner Mangel an Fasermaterial zu befürchten ist, so läßt sich doch voraussagen, daß er bei der schnellen und stetigen Zunahme des Papierbedarfes für verschiedene Länder und Gegenden in absehbarer Zeit eintreten muß. Man ist deshalb bereits lebhaft auf der Suche nach geeignetem Ersatzmaterial für das Stroh und die Hölzer der nördlichen gemäßigten Zone, die jetzt das Material für die Zellstoffe liefern müssen, und hofft, daß es gelingen wird, solches unter den in den Tropen wachsenden Pflanzen zu finden.

Die näheren geschichtlichen Angaben über die in neuerer Zeit (seit der Erfindung der Papiermaschine) gemachten Erfindungen und Verbesserungen sind in den betreffenden Abschnitten enthalten.

Wirtschaftliches[a]).

Rohmaterialienverbrauch der Papierfabrikation nach annähernder Berechnung der Erzeugung des Jahres 1908.

Europäische Staaten.

Rohstoffe	
5,4 Millionen Meterzentner Leinen- und Baumwollumpen, gereinigt, trocken.	Gesamt-Rohstoffe 141 Millionen Meterzentner
111 Millionen Meterzentner Holz	Papiererzeugnisse daraus 53,6 Millionen Meterzentner
4,4 Millionen Meterzentner Stroh, Schilf, Esparto	
20,2 Millionen Meterzentner Packhadern, Jute, Stricke, Schrenz- und Papierabfälle und Altpapier.	

Außereuropäische Staaten.

1,6 Millionen Meterzentner Leinen und Baumwollumpen, gereinigt, trocken.	Gesamt-Rohstoffe 131,2 Millionen Meterzentner
104,4 Millionen Meterzentner Holz	Papiererzeugnisse daraus 48,5 Millionen Meterzentner
8,5 Millionen Meterzentner Stroh, Schilf, Esparto	
16,7 Millionen Meterzentner Packhadern, Jute, Stricke, Schrenz- und Papierabfälle und Altpapier.	

Erzeugung in Deutschland 1908.

Papier:	Surrogatfreie, Schöpf- und Seidenpapiere	69,5 Millionen kg
	Feine holzfreie Papiere	181,0 „ „
	Mittelfeine holzhalt. Druckpapiere	559,0 „ „
	Ungebleichte Zellstoffpapiere	225,0 „ „
	Pack- und Stroh-Papier	315,0 „ „
Zellstoff:	Holz und Stroh-Zellstoff	571,0 „ „
Holzschliff:	Holzstoff und Holzdeckel	680,0 „ „
Pappe:	Pappe und Aktendeckel	187,0 „ „

Papier- und Pappen-Erzeugung Deutschlands 1910—1912.

Nach der Statistik der Vereine der deutschen Papier- und Zellstoff-Fabrikanten, verfaßt vom Generalsekretär Ditges für die Ausstellung für Buchgewerbe und Graphik in Leipzig 1914.

Papier.

Jahr	Menge in kg	Wert in Mark
1910	1 486 509 034	416 358 305
1911	1 500 445 407	429 273 334
1912	1 611 241 332	460 383 920

Pappe.

Jahr	Menge in kg	Wert in Mark
1910	354 275 770	56 210 516
1911	343 367 921	54 488 190
1912	369 512 661	60 168 024

[a]) Krawany: Internationale Papier-Statistik (1910).

Jährlicher Verbrauch an Holz und Stroh in der deutschen Zellstoff-Industrie und jährliche Erzeugung von Zellstoff.

Jahr	Holz in Festmetern	Holzzellstoff in Tons	Stroh in Tons	Strohzellstoff in Tons
1900	1 324 000	290 000	53 000	22 000
1913	3 659 000	791 000	115 000	48 000

Nach den Erhebungen des Vereins deutscher Zellstoffabrikanten (Ditges: Deutschlands Papier- und Zellstoff-Industrie 1914).

Deutschlands Außenhandel in Waren der Papiermacherei 1913.

Warengattung	Einfuhr 100 kg	Ausfuhr 100 kg
Papierlumpen	617 315	826 358
Holz zu Holzschliff und Zellstoff	12 848 734	668 801
Halbzeug aus Gespinstabfällen	692	11 935
Holzschliff (Holzmasse)	36 217	75 075
Holz-, Stroh-, Esparto- usw. Zellstoff	513 196	1 794 630
Preßspan und andere feine Pappen	2 875	20 037
Vulkanfiber	15 493	902
Grobe Pappen (Holz-, Stroh-, Schrenz-) . . .	134 941	292 907
Dachpappe (Steinpappe usw.)	10 602	104 521
Pappen, lackiert, durch Pressen gemustert . .	247	44 219
Gelbes Strohpapier, grobes graues Löschpapier	21	169
Packpapier in der Masse gefärbt	23 277	848 633
Druckpapier	10 318	687 488
Karton-Papier (ohne Zeichenkartonpapier) . .	610	139 050
Lösch-, Filtrier- und Seidenpapier	20 388	53 404
Packpapier, Pergamentersatzpapier	45 700	*)
Pergamentpapier	6 123	51 668
Schreib-, Brief-, Bütten- und Notenpapier . .	4 957	180 640
Zeichen- und Zeichenkartonpapier	1 806	21 137
Filz-Tapetenpapier, photographisches Rohpapier	5 157	116 117
Zusammen . . .	841 620	4 412 532
Halbstoffe ab . .	550 105	1 881 640
Rohpapier . . .	291 515	2 560 892

Papierverbrauch pro Kopf 1908 in kg.
Nach Krawany, Internat. Papier-Statistik.

Land	kg	Land	kg
England	24,8 kg	Dänemark	11,5 kg
Schweden	20,2 „	Österreich	9,7 „
Deutschland	20,1 „	Italien	6,75 „
Niederlande	17,3 „	Luxemburg	4,8 „
Frankreich	14,97 „	Ungarn	3,9 „
Schweiz	14,85 „	Spanien	3,8 „
Norwegen	14,3 „	Portugal	3,1 „
Finnland	13,5 „	Rußland	2,3 „
Belgien	12,95 „		

Ver. Staaten von Amerika	26,1 kg
Kanada	25,8 „
Australien	16,4 „

*) In Pos. „Packpapier in der Masse gefärbt" mit eingeschlossen.

Deutschland hatte 1907:

517 Papierfabriken (91 mit Büttenpapiererzeugung)
361 Grauhadern-, Strohpappen- und Preßspanfabriken
681 Holzschleifereien
29 Strohstoffabriken
69 Zellulosefabriken
803 Langsiebpapiermaschinen
1038 Zylinder-, Pappen- und Entwässerungsmaschinen
1821 Schleifapparate
375 Zellulose- und Strohstoffkocher
218 Schöpfbütten.

A. Herstellung des Papiers[4]).

I. Das Fasermaterial.

A. Ursprung, Eigenschaften und Einteilung.

a) Ursprung.

Zur Herstellung von Papier sind die meisten langgestreckten Pflanzenzellen, wenn sie einer geeigneten Vorbereitung unterworfen werden, mehr oder weniger geeignet. Durch die für die wirtschaftliche Möglichkeit ihrer Verwendung unerläßliche Bedingung, daß sie sich in einer für dauernde Fabrikation genügenden Menge und zu annehmbarem Preise gewinnen lassen, ist jedoch die Anzahl der Pflanzen, deren Fasern zur Herstellung von Papier Verwendung gefunden oder Aussicht auf Verwendung haben könnten, sehr beschränkt. Die bis zur Mitte des verflossenen Jahrhunderts fast ausschließlich verwendeten Faserarten: Leinen, Hanf und Baumwolle haben nur deshalb zu genügend billigem Preise beschafft werden können, weil sie nicht direkt von den Pflanzen, sondern, als Lumpen oder Abfälle der Textilindustrie, zu verhältnismäßig niedrigem Preis in einem für die Verarbeitung zu Papier günstigen Zustand gewonnen werden. Auch die in späterer Zeit für die Papierfabrikation herangezogenen Jute- und Manilafasern werden fast ausschließlich von Abfällen gewonnen. Da nun der Bedarf an Papier schneller wuchs als der an den Erzeug-

---

[4]) E. von Heyer: Die Fabrikation des Papiers (1887). — Mierzinski: Handbuch der praktischen Papierfabrikation (1886). — Carl Hofmann: Praktisches Handbuch der Papierfabrikation, 2. Aufl. (1886—1897). — Kirchner: Das Papier (1897). — Ernst Müller und Alfred Hausner: Die Herstellung und Prüfung des Papiers. — Cross und Bevan: A Text-Book of Papermaking, 3. Aufl. (1907). — Paul Klemm: Handbuch der Papierkunde (1904). — Max Schubert: Die Zellulosefabrikation (1906). — Papierzeitung, Fachblatt für Papier- und Schreibwarenhandel und -fabrikation, herausgeg. von Carl Hofmann (1876—1920). — Wochenblatt für Papierfabrikation, herausgeg. von Güntter-Staib (1869 bis 1920). — Der Papier-Fabrikant, herausgeg. von Otto Elsner (1903—1920).

nissen der Textilindustrie, so fing man schon in der Mitte des 18. Jahrhunderts an, nach neuen Fasermaterialien für die Papierfabrikation zu suchen. Von den zahlreichen versuchten Materialien haben jedoch nur Holz, Stroh und Esparto allgemeine Verwendung gefunden.

b) *Eigenschaften.*

Nach ihrer Lage in der Pflanze teilt man die Zellen in: Samenhaare, Bastfasern und Holzfasern, nach der Form in: Parenchymzellen (sackförmige, kugelrunde oder polyedrische, meistens dünnwandige Zellen) und Prosenchymzellen (langgestreckte, an den Enden spitz auslaufende, meistens dickwandige Zellen). Zellen mit stark verdickter, oft verkieselter oder verkalkter Wand werden, gleichgültig ob sie parenchymatisch oder prosenchymatisch sind, Sklerenchymzellen genannt. Epidermis- oder Oberhautzellen bilden die äußerste, oft mit einem dünnen lackartigen, strukturlosen Überzug (die Cuticula) versehene Zellenschicht. Außer diesen eigentlichen Zellen sind in vielen Pflanzen die sogen. Gefäße enthalten, die dadurch entstehen, daß die Querwände von übereinander liegenden Zellen resorbiert werden. Für die Papierbildung haben nur die langgestreckten Zellen Bedeutung, die übrigen sowie die Gefäße sind als Füllstoff zu betrachten, welche, wenn sie in großer Menge enthalten sind, die Verfilzung erschweren und die Festigkeit des Papiers heruntersetzen können. Bei der Prüfung des Papiers sind diese Nebenelemente von Interesse, weil man aus deren Vorkommen und Aussehen einen Schluß auf den Ursprung des Fasermaterials ziehen kann.

In chemischer Hinsicht werden unverholzte (ligninfreie) und verholzte (ligninhaltige) Fasern unterschieden. Die unverholzten Zellen bestehen aus fast reiner Zellulose, die verholzten zum größten Teil aus Zellulose, aber diese verbunden mit Lignin und Pentosen; zuweilen sind sie auch von Harzen, Gerbstoffen und ähnlichen Substanzen durchtränkt. Payen und Mohl nehmen an[5]), daß das Lignin in das Zellulosegewebe eingewandert sei; Kabsch und Sachs sind der Ansicht, daß das Lignin ein Umwandlungsprodukt der Zellulose sei. Nach der von Hoppe-Seyler, Croß und Bevan und Klason vertretenen Theorie wird angenommen, daß die Zellulose (als Alkohol) chemisch mit Lignin (Ligninsäure) verbunden sei. Nach einer vierten von Schulze aufgestellten und von Croß und Bevan, Tollens, König u. a. experimentell bestätigten Theorie ist die Zellulose mit kleinen Mengen von Pentosen und Pentosanen sehr fest verbunden, mit dem Lignin dagegen nur ganz lose.

---

[5]) Bildung des Holzes. Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide (1910), S. 17.

Die Zellulose, die den wesentlichen Bestandteil aller Papiere bildet, ist ein Kohlenhydrat von der Zusammensetzung: $(C_6H_{10}O_5)_n$, das in Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, aber in Kupferoxydammoniak und konzentrierter Zinkchloridlösung löslich ist. Mit starkem Alkali gibt sie eine lose Verbindung (Hydrat-Zellulose), die auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff in ein wasserlösliches Xanthogenat (Viscose) übergeht. Die Zellulose gibt mit Salpetersäure und vielen organischen Säuren Ester. Durch Behandlung mit Säuren wird die Zellulose in Hydro-Zellulose, ein amorphes Pulver, verwandelt, das ein starkes Reduktionsvermögen besitzt und von basischen Farbstoffen schwach angefärbt wird. Von Oxydationsmitteln wird sie in Oxyzellulose verwandelt, die ebenfalls stark reduzierend wirkt. Von basischen Farbstoffen wird die Oxyzellulose stark angefärbt. Der Aufbau der Zellulose ist noch nicht festgestellt. Auf die zahlreichen, von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Formeln kann hier nicht eingegangen werden. Da in den letzten Jahren mehrere Zelluloseverbindungen hergestellt und studiert worden sind und viele Forscher[9]) mit der Ermittelung des Aufbaues der Zellulose und der ihr nahestehenden Stärke beschäftigt sind, so ist zu erwarten, daß in nicht zu ferner Zukunft die Lösung dieser schwierigen Aufgabe gelingen wird.

Haug ist auf Grund seiner Arbeit über Stroh und Strohzellstoff zu der Überzeugung gekommen, daß die Zellulose, ohne Rücksicht auf ihren Ursprung, immer dieselbe Zusammensetzung hat. Es ist ihm gelungen, nachzuweisen, daß der Strohzellstoff, welcher von Croß und Bevan und anderen als eine besondere Art von Zellulose, eine Oxyzellulose, betrachtet wurde, kein einheitlicher Körper ist, sondern aus normaler Zellulose und einem Pentosan besteht. Die nachstehende von Croß und Bevan gemachte Einteilung der Zellulosen in vier Gruppen dürfte daher nur von geschichtlichem Interesse sein:

1. Zellulosen, die keine aktiven CO-Gruppen enthalten und der Hydrolyse großen Widerstand entgegensetzen. Hierzu gehören Baumwolle, Leinen, Hanf u. a.
2. Zellulosen mit aktiven CO-Gruppen und zuweilen auch OCH_3-Gruppen. Diese Zellulosen, zu denen die Holzstoffe gehören, geben bei Hydrolyse mit Salzsäure Furfurol: $C_4H_3O.CHO$.
3. Zellulosen, die von Säuren und Laugen hydrolytisch zersetzt werden.
4. Zusammengesetzte Zellulosen.

---

9) In den nachstehenden Werken sind die wichtigsten Arbeiten über Zellulose berücksichtigt und kritisch besprochen: Schwalbe: Die Chemie der Zellulose (1911), und Heuser: Lehrbuch der Zellulosechemie (1921); beide im Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Das Lignin (Holzsubstanz) hat etwa die Zusammensetzung $C_{40}H_{44}O_{11}$ und kann nach Klason als ein Kondensationsprodukt des Koniferylalkohols $C_{10}H_{12}O_{3}$ betrachtet werden (P. Z. 10, S. 375, 415). Es ist im Gegensatz zu Zellulose sehr reaktionsfähig, wird leicht hydrolytisch zersetzt sowohl von alkalischen Lösungen wie verdünnten Säuren und addiert direkt Halogene.

Charakteristisch für Lignin sind viele Farbenreaktionen (so z. B. färbt es sich mit Anilinsulfat gelb, mit Phloroglucin und Salzsäure rot), ferner die direkte Aufnahme verschiedener Teerfarbstoffe wie Malachitgrün, Methylenblau usw. Bezeichnend für Lignin und ligninhaltige Zellulose ist auch das Dunkelwerden durch Einwirken von Licht und Luft.

Näheres über Lignin und seine Bestimmung ist in Schwalbe: „Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe und der daraus abgeschiedenen Zellstoffe“ enthalten.

c) *Einteilung.*

In technischer Hinsicht werden die zur Herstellung von Papier benutzten Fasern in drei Gruppen geteilt:

1. Lumpenfasern.
2. Zellstoffe.
3. Holzhaltige Fasern.

Zu den Lumpenfasern werden nur Baumwolle, Leinen, Hanf und Wolle gezählt. Mit den Lumpenfasern als gleichwertig zu erachten sind jedoch alle Fasern, die in der Natur in unverholztem Zustande vorkommen, wie z. B. Ramie und Nesselfasern.

Als Zellstoffe werden alle Fasern bezeichnet, die im ursprünglichen Zustande verholzt waren, aber durch chemische Behandlung von der Holzsubstanz befreit worden sind. Zur Zeit werden in größerem Maßstabe nur Holz-, Stroh- und Espartozellstoff benutzt. Versuche, andere Pflanzen, wie Zuckerrohr, Bambus u. a., zu verwenden, sind schon seit vielen Jahren im Gange, aber die daraus gewonnenen Faserstoffe haben noch keine allgemeine Benutzung gefunden.

Von den holzhaltigen Fasern sind die von geschliffenem Holz stammenden (Holzschliff, Holzstoff) die wichtigsten.

Eine besondere Stellung nehmen die Manila-, Jute- und Adansoniafasern ein, die, je nachdem sie verholzt sind oder nicht, zu holzhaltigen Fasern oder den Zellstoffen gerechnet werden.

Die Lumpenfasern.

Baumwolle besteht aus den Samenhaaren verschiedener Arten der Baumwollpflanze (Gossypium) und ist die reinste Form der Zellulose, welche in der Natur vorkommt. Die einzelnen Haare be-

stehen aus einer einzigen Zelle und sind 10 bis 30 mm lang und 0,02 bis 0,04 mm breit. Sie sind meistens bandförmig und zeigen oft Drehungen und Überschlagungen (Abb. 1). Der Hohlkanal ist breit und deutlich sichtbar, die Oberfläche rauh oder gitterartig gestreift (Abb. 2). Längsstreifung und Poren fehlen. Das, im gemahlenen Stoff selten gefundene, natürliche Ende ist abgerundet, die Rißenden sind, wenn die Fasern von alten, getragenen Stoffen stammen, zackig, sonst wurzelförmig zerfasert. Die vorsichtig gemahlenen Fasern von neuen baum-

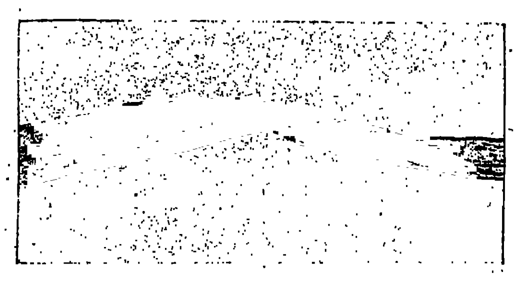


Abb. 1
Baumwollfaser, bandförmig, mit Drehung
(200 f. Vergr.)

wollenen Abfällen lassen sich, wenn auch viel schwieriger und mit mehr Kraftaufwand als die Leinenfasern, der Länge nach teilen und in Fibrillen auflösen, die nur schwer von denen des Leinens zu unter-



Abb. 2
Baumwollfaser mit gitterartiger Steifung
(200 f. Vergr.)

scheiden sind. Aus neuen baumwollenen Abfällen lassen sich ebenso feste Papiere herstellen, wie aus Leinen, wenn beim Bleichen und Mahlen mit genügender Sorgfalt vorgegangen wird. In letzter Zeit wird auch die an den Samenkörnern haftende kurze Baumwolle, die lange einen fast wertlosen Abfall bildete, auf mechanischem und chemischem Wege gereinigt und mit Vorteil zur Herstellung besserer Papiere verwendet (Virgo-Faser).

Das spezifische Gewicht der Baumwolle ist 1,50, die absolute Festigkeit (Bruchmodul) geht bis zu 42 kg/qmm entsprechend 28000 m Reißlänge.

Nach Hugo Müller[7]) hat die reife Baumwolle folgende Zusammensetzung:

Zellulose	91,35 Proz.
Cuticularsubstanz	0,75 „
Wachs und Fett	0,40 „
Wasserextrakt	0,50 „
Wasser	7,00 „
Asche	0,12 „
	100,12 Proz.

Die Asche der Baumwolle besteht nach Boley aus:

Kaliumkarbonat	33,21 Proz.
Kaliumchlorid	10,21 „
Kaliumsulfat	13,02 „
Natriumkarbonat	3,35 „
Magnesiumphosphat	8,75 „
Magnesiumkarbonat	7,81 „
Calciumkarbonat	20,25 „
Eisenoxyd	3,40 „
Tonerde	Spuren
	100,00 Proz.

Kirchner[8]) schätzt den Verbrauch von baumwollenen Lumpen in Deutschland zu 80 000 000 kg im Jahr.

Leinen (Flachs). Die Leinen- wie auch die Hanf-, Ramie- und Jutefaser ist eine echte Bastfaser (d. h. sie stammt aus der Bastschicht einer dicotylen Pflanze), die zu Bündeln vereinigt in dem Gewebe der Bastschicht eingebettet liegen (Abb. 3). Für Textilzwecke werden diese Bündel durch Rösten, Brechen, Schwingen und Hecheln von Oberhaut, Bastgewebe und dem Holzteil des Stengels befreit. Aus 100 Teilen trockener Stengel werden etwa 20 Teile Spinnmaterial (8 Tl. Reinflachs und 12 Tl. Hede) gewonnen. Von dem unversponnenen Leinen kommen verhältnismäßig geringe Mengen Abfall für die Papierfabrikation zur Verwendung. Die Abfälle würden als Material zur Herstellung von Papier erheblich an Wert gewinnen, wenn es auf einfachem mechanischen Wege gelänge, sie von den Schäwen und Oberhautteilen zu befreien. Auf chemischem Wege lassen sich diese Bestandteile so weit aufschließen und bleichen, daß sie nicht mehr das Aussehen des Papiers beeinträchtigen, aber durch diese Behandlung leidet die Festigkeit der Faser erheblich und ferner kann der so gewonnene Stoff, sobald er größere Mengen von den zu Zellstoff umgewandelten Holzteilen des Flachsstengels enthält, nicht als reiner Lumpenstoff (zur ersten Stoffklasse gehörig, siehe S. 9) betrachtet werden, was bei der Herstellung von Normalpapier zu berücksichtigen ist. Aus dem Stengel des in Südamerika zwecks Gewinnung des Samens gebauten Flachses, dessen Fasern sich nicht zum Verspinnen eignen und daher meistens verbrannt wurden, ist es gelungen, ein für die Papierfabrikation geeignetes, schäwenfreies Fasermaterial zu gewinnen.

[7]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 64.
[8]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 20.

Die Elementarfasern des Leinens (Abb. 4) haben einen fast kreisrunden Querschnitt von 0,012 bis 0,03 mm Durchmesser; der Kanal ist eng, oft kaum wahrnehmbar, zuweilen streckenweise mit einem gelben, stickstoffhaltigen Inhalt versehen. Die nach den Enden sehr fein zugespitzten Fasern sind 20 bis 50 mm lang und zeigen in der Längsrichtung eine feine Streifung, die das sicherste Unterscheidungsmerkmal des Leinens von der Baumwolle bildet. In ungemahlenem Zustande zeigt die Leinenfaser etwas schräge gehende Querlinien oder kleine Verschiebungen, die sich auf jeder Faser einige Male wiederholen und nach dem Mahlen oder Quetschen als knotenartige Ausbauchungen

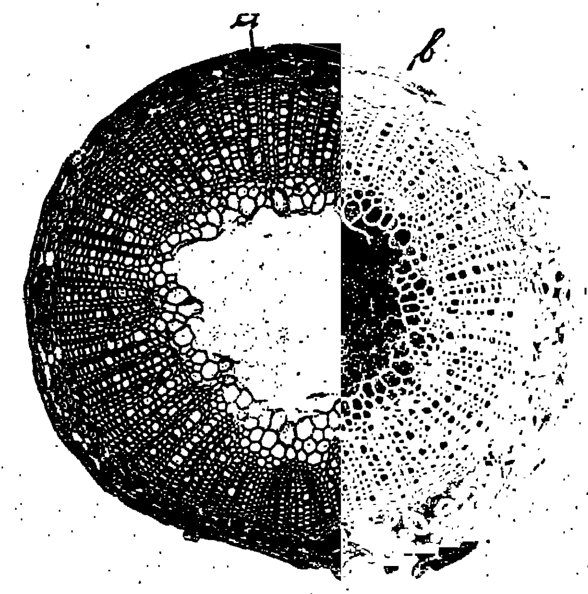


Abb. 3
Flachsstengel (200 f. Vergr.)
a) Bastschicht, b) Holzteil.

hervortreten. Sie sind besonders bei den von viel getragenen und oft gewaschenen Stoffen stammenden Fasern so stark ausgeprägt, daß man daraus, normale Behandlung beim Kochen, Bleichen und Mahlen vorausgesetzt, einen Schluß auf den Zustand der verwendeten Lumpen ziehen kann. Bei vorsichtigem Mahlen lassen sich die neuen Leinenfasern fast vollständig in äußerst feine, ziemlich lange Fibrillen auflösen. Die Rißenden sind bei alten Fasern ziemlich glatt, bei gut erhaltenen besen- oder pinselförmig.

Das spezifische Gewicht ist 1,50, die absolute Festigkeit etwa 72 kg/qmm, die Reißlänge etwa 48 000 m. Zusammensetzung der

Flachsfaser nach zwei von Hugo Müller[a]) ausgeführten Bestimmungen:

	I	II
Wasser	8,65 Proz.	10,70 Proz.
Wasserextrakt	3,65 „	6,02 „
Fett und Wachs	2,39 „	2,37 „
Zellulose	82,57 „	71,50 „
Pektoseartige Stoffe	2,74 „	9,41 „
	100,00 Proz.	100,00 Proz.
Asche	0,70 Proz.	1,32 Proz.



Abb. 4
Leinenfasern mit Längsstreifung und Querlinien
(200 f. Vergr.)

Hanf. Der Hanf wird hauptsächlich in Form von alten Bindfäden und Schiffstauen verarbeitet. Die Fasern haben große Ähnlichkeit mit den Leinenfasern, sind aber etwas breiter und haben einen breiteren Hohlkanal. Im Papier sind die beiden Faserarten nicht sicher voneinander zu unterscheiden. Die Hanffasern lassen sich noch leichter als die Leinenfasern in Fibrillen auflösen.

Die Zusammensetzung der Hanffaser (italienische) ist:

Wasser	8,88 Proz.
Wasserextrakt	3,48 „
Fett und Wachs	0,56 „
Zellulose	77,77 „
Interzellularsubstanz und pektoseartige Körper	9,81 „
	100,00 Proz.
Asche	0,82 Proz.

Wolle. Wolle und Haare werden nur für einige Sondererzeugnisse, z. B. Lösch- und Kalanderpapier, in der Papierfabrikation verwendet. Soweit die Wolle und Halbwolle nicht bei dem Sortieren entfernt wird, wird sie bei dem Kochen der Lumpen durch die Alkalien

[a]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 70.

fast vollständig aufgelöst und entfernt. Die natürliche Länge der Wollhaare geht von 20 bis 200 mm, die Dicke von 0,01 bis 0,1 mm. Die Grundsubstanz der Wolle ist das Keratin, welches nach Hammarsten etwa die nachstehende Zusammensetzung hat:

Kohlenstoff . . .	50,65 Proz.
Wasserstoff . . .	6,36 „
Stickstoff	17,14 „
Sauerstoff . . .	20,85 „
Schwefel	5,00 „
	100,00 Proz.
Asche etwa . . .	1,00 Proz.

Die Wolle wird von Alkalien leicht angegriffen, ist aber gegen Säuren sehr widerstandsfähig. Charakteristisch für Wolle ist die Gelbfärbung mit Salpetersäure (Xanthoproteinreaktion), die Aufnahmefähigkeit für die meisten Teerfarben und der Geruch beim Verbrennen. Im mikroskopischen Bilde (Abb. 5) unterscheidet sich die Wolle leicht



Abb. 5
Wollfasern mit Schuppen (200 f. Vergr.)

von allen übrigen Fasern durch die dachziegelförmig übereinander liegenden Schuppen und die leuchtende gelbbraune Färbung mit Jodlösung.

Seltener vorkommende Fasern:

Ramie (Chinagras, Rhea) ist die Bastfaser einer in China, Japan und auf den Sundainseln wachsenden Pflanze (Boehmeria nivea). Die Elementarfasern sind sehr lang, bis 250 mm, und breit, bis 0,09 mm. Von allen zu Papier verwendeten Faserarten läßt sich die Ramiefaser am leichtesten in feine Fäserchen auflösen, und würde, da sie außerdem sehr weiß und rein ist, viel Verwendung finden, wenn die Textilindustrie genügende Mengen Abfälle lieferte. Sie wird jetzt vorzugsweise zur Herstellung von Banknotenpapier und einigen anderen Sondererzeugnisse benutzt. Im Mikroskop erkennt man die noch

nicht völlig in Fibrillen aufgelöste Ramiefaser an der großen Breite, der ausgeprägten Längsstreifung und an den großen linsenförmigen, zur Längsachse etwas schräge gestellten Poren.

Gampi (von Wickstroemia canescens), Mitsu-mata (von Edgeworthia papyrifera) und Kodsu (von Broussonetia papyrifera), die das Rohmaterial für die berühmten japanischen Papiere bilden, werden, ungeachtet sie im ursprünglichen Zustande etwas verholzt sind, den Lumpenfasern gleichwertig erachtet. Die Vorzüglichkeit der aus diesen Fasern hergestellten Papiere beruht jedoch weniger auf der Güte des Materials als darauf, daß die durchschnittlich 8 bis 12 mm langen Elementarfasern ungekürzt und ohne scharfe chemische Vorbehandlung zum Papier verarbeitet werden. In der für europäische Papiere üblichen Weise gemahlen und behandelt, besitzen die aus ihnen hergestellten Papiere keine besonders hervorragende Festigkeit oder sonstigen guten Eigenschaften.

Zellstoffe:

Als Material für die Herstellung von Zellstoff dienen zur Zeit Holz, Stroh und Espartogras. Jute, Manila und Adansonia, die, wenn sie vollständig aufgeschlossen und ligninfrei gemacht werden, zu den Zellstoffen zu zählen wären, werden meistens in halb verholztem Zustande verwendet und daher zu den verholzten Fasern gerechnet.

Holzzellstoff. Zur Herstellung des Holzzellstoffes (Holzzellulose) werden die Stämme und gröberen Äste unserer Nadel- und Laubbäume verwendet. Von den Nadelbäumen werden die Fichte oder Rottanne (Picea excelsa, früher Pinus abies), die Weiß- oder Edeltanne (Abies pectinata, früher A. alba oder Pinus picea) und die Kiefer oder Föhre (Pinus silvestris), von den Laubhölzern vorzugsweise die Zitterpappel oder Aspe (Populus tremula) und in Südeuropa auch einige andere Pappelarten (P. alba, nigra, italica), seltener Rotbuche, Birke, Weide, Erle, sowie einige amerikanische Arten verwendet.

Von dem Gesamtareal Deutschlands (54 051 800 ha) ist etwa $^1/_4$ (= 12 500 000 ha) mit Hochwald bedeckt, davon etwa 3 000 000 ha Fichte und Tanne, 5 500 000 ha Kiefer und 3 500 000 ha Laubhölzer (49 Proz. Buche, 41 Proz. Eiche und 10 Proz. Pappel, Birke, Erle usw.).

Holzverbrauch. Nach Kirchner[10]) werden in Deutschland rund 1 600 000 Festmeter Holz (60 Proz. Fichten- und Tannenholz, 35 Proz. Kiefernholz und 5 Proz. Laubholz) zur Erzeugung von Holzschliff und Holzzellstoff jährlich verbraucht. Das Holz wird gewöhnlich nach Raummetern gehandelt, die für die Beurteilung der wahren Holzmenge in Festmeter umgerechnet werden. Die Beurteilung nach dem Gewicht ist wegen des wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes nur dann zulässig, wenn letzterer gleichzeitig bestimmt wird. Da das Verhältnis von Raum- zu Festmeter, je nach den Abmessungen und Formen des

---

[10]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 21.

Holzes, stark wechselt, so bedient man sich einer durch Versuche ermittelten Umrechnungstabelle. Nachstehende ist eine von Kirchner[11]) aufgestellte:

Art und Abmessung des Holzes (Sortiment)	1 Raummeter enthält Festmeter: mit Rinde	1 Raummeter enthält Festmeter: nach dem Schälen mit der Hand
1) Nutzscheit	0,80	0,70
2) Brennscheit I. Klasse	0,68	0,56
3) „ II. „	0,64	0,49
4) Rollen 100—200 mm Durchmesser	0,72	0,68
5) „ 150—200 „ „	0,70	0,66
6) Prügel 100—100 „ „	0,68	0,61
7) „ 70—100 „ „	0,64	0,50
8) „ 40— 80 „ „	0,50—0,42	0,34—0,26

Güte des Holzes. Das Holz von den schlanken Stammschäften der Hochwaldbestände und der reine Abfall (Schwarten) der Sägemühlen liefern das beste Material für die Herstellung des Holzschliffes und Zellstoffes. Ast- und harzreiche sowie kranke und von Würmern angegriffene Hölzer geben viel Abfall und minderwertigen Stoff. Damit das Holz sich ohne Beschädigung längere Zeit aufbewahren läßt, ist es zweckmäßig, wenn es während des Winters geschlagen wird. Soll es sofort verwendet werden, so ist es nach der Ansicht vieler Fabrikanten gleichgültig, wann es gefällt wird.

Aufbewahrung des Holzes. Im Winter gefälltes Holz hält sich ungeschält bis zu zwei Jahren, wenn es in 3 bis 4 Meter hohen Stapeln auf Unterlage unter freiem Himmel lagert. Zwischen den Stapeln, die in der Richtung des vorherrschenden Windes stehen sollen, muß etwa $1^1/_2$ m Raum gelassen werden. Wenn das Holz noch länger lagern soll, oder zu anderer Zeit geschlagen war, muß es stellenweise angeschält werden. Laubholz wird oft durch Aufbewahren in Wasser vor Verderben geschützt. Von Käfern oder Schwamm angegriffene Teile des Lagers müssen schnell aufgearbeitet werden, weil der Schaden bald um sich greift.

Der Bau des Holzstammes.

Der Stamm unserer Bäume besteht aus Mark, Holzteil und Bast- oder Borkenschicht. Das etwa in der Mitte des Stammquerschnittes befindliche Mark ist aus dunkelgefärbten Parenchymzellen zusammengesetzt und nimmt nur einen sehr geringen Teil des Querschnittes ein. Der Holzteil besteht aus langgestreckten, in der Längsrichtung des Stammes konzentrisch um das Mark gelagerten Holzzellen, die, je nach der Jahreszeit, in der sie gewachsen sind, dick- oder dünnwandig sind. Die im Frühjahr gewachsenen (Früh-

[11]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 22.

jahrsholz) sind dünnwandig und haben großen Durchmesser, die im Spätsommer und Herbst gewachsenen (Herbstholz) sind dickwandig, aber schmal. Der Übergang von Frühjahrsholz zu Herbstholz ist ein ziemlich allmählicher, von Herbstholz zu Frühjahrsholz ein plötzlicher, so daß scharfe Grenzlinien entstehen, welche die in jedem Jahre erfolgte Dickenzunahme des Stammes (die Jahresringe) zeigen.

Zwischen Holz- und Bastteil liegt das Bildungsgewebe (Cambium), aus dem nach innen die Holzzellen und nach außen die Bastzellen entstehen. Die Oberhautzellen und die ältesten Bastschichten sterben gewöhnlich ab und bilden die abbröckelnde Borke und Rinde. Von der Bastschicht nach dem Mark zu gehen die Markstrahlen, die aus übereinander liegenden Reihen von Parenchymzellen bestehen. In den Nadelhölzern sind außer den genannten Bestandteilen auch die Harzgänge (siehe Abb. 6, Querschnitt), in den Laubhölzern auch Gefäße enthalten. Beim Schleifen oder Aufschließen des Holzes auf chemischem Wege geht ein großer Teil der meistens sehr zarten und dünnwandigen Parenchymzellen durch das Waschen verloren und sind diese deshalb in dem Papierstoff nur spärlich vertreten.

Der Aufbau des Laubholzes ist im wesentlichen dem der Nadelhölzer gleich. Der Hauptunterschied besteht darin, daß in dem Laubholz neben den Holz- und Parenchymzellen auch Gefäße enthalten sind, deren Form und Tüpfelung für die verschiedenen Arten charakteristisch ist. Zwischen Frühjahrs- und Sommerholz ist bei den Laubhölzern kein so erheblicher Unterschied wie bei den Nadelhölzern, und deshalb der Unterschied der Jahresringe nicht so deutlich.

Abmessungen der Holzzellstoffasern. Nach Kirchner[12]).

Kiefer. Die Länge wechselt mit der Lage der Faser im Stamme. Die längsten Fasern (4,4 mm) wurden im jüngsten Jahresringe etwa 6 m über dem Erdboden gefunden. In demselben Jahresring betrug die Länge an der Wurzel 2,6 mm und in 20 m Höhe 3,5 mm. Von außen nach dem Mark nimmt sie erheblich ab. So betrug sie in etwa 9 m Höhe in dem jüngsten Jahresring 4,2 mm, in der äußersten Kernschicht 3,7 mm und dicht am Mark 0,95 mm. Die Breite der Frühjahrszellen ist 0,03 bis 0,75 mm, der Sommerzellen 0,015 bis 0,040; die Wandstärke 0,004 bis 0,008 mm und 0,002 bis 0,004 mm.

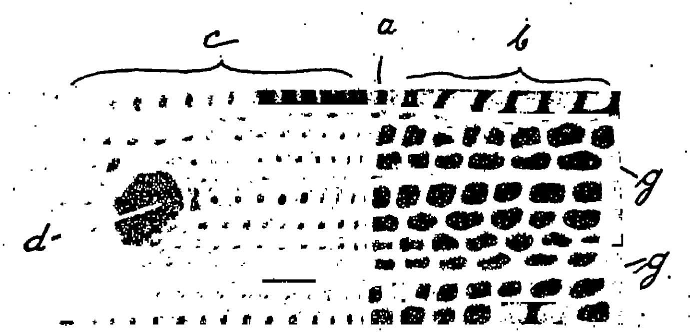
	Länge:	Breite:	Wandstärke:
Fichte.	2,6 bis 3,8 mm	0,025 bis 0,069 mm	0,0019 bis 0,007 mm
Tanne.	2,6 „ 3,5 „	0,024 „ 0,045 „	etwa wie Fichte
Aspe.	— „ 1,0 „	— „ 0,030 „	— bis 0,001 „

Die übrigen für Zellstoff in Frage kommenden Laubholzfasern haben annähernd die gleichen Abmessungen wie die der Aspe.

[12]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 28.

Aschengehalt der Hölzer, bezogen auf das Gewicht im lufttrockenen Zustand[13]):

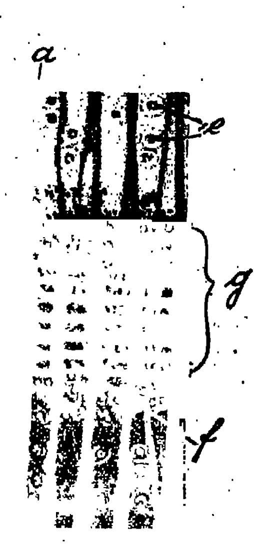
Fichte	0,35	bis	0,75	Proz.	im	Durchschnitt	0,53	Proz.
Kiefer	0,39	"	0,77	"	"	"	0,56	"
Tanne	0,40	"	0,56	"	"	"	0,48	"
Aspe	0,45	"	0,71	"	"	"	0,56	"
Birke	0,42	"	0,64	"	"	"	0,53	"
Weide	0,39	"	0,48	"	"	"	0,43	"
Rotbuche	0,53	"	0,85	"	"	"	0,61	"



Querschnitt



Tangentialschnitt



Radialschnitt

Abb. 6

Kiefernholz (200 f. Vergr.)

a) Jahresringgrenze. b) Frühjahrsholz. c) Sommerholz. d) Harzgang. e) Behöfte Poren. f) Große Poren (charakteristisch für Kiefer). g) Markstrahlen.

---

[13]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 38.

Raumgewicht (Gewicht eines cdm in kg) des lufttrockenen Holzes):

Durchschnittsgewichte:

Fichte	0,45	Birke	0,69
Kiefer	0,55	Weide	0,51
Tanne	0,46	Rotbuche	0,74
Aspe	0,51		

Zusammensetzung des lufttrockenen Holzes nach Hugo Müller:

Holzarten	Wasser	Wasser-lösliches	Fett. Wachs Harz	Zellulose	Inkru-stierende Substanzen
Kiefer	12,87	4,05	1,63	53,27	28,18
Tanne	13,87	1,26	0,97	56,99	26,91
Pappel	12,10	2,88	1,37	62,77	20,88
Birke	12,48	2,65	1,14	55,52	28,21
Weide	11,66	2,65	1,23	55,72	28,74
Buche	12,57	2,41	0,41	45,47	39,14

Nach Klason hat das Fichtenholz folgende Zusammensetzung:

Zellulose	55 Proz.	53 Proz.
Kohlehydrate	10 „	14 „
Lignin	30 „	29 „
Harz, Fett, Asche	5 „	3,3 „
Proteine	— „	0,7 „

Verharzung. Die meisten Nadelhölzer enthalten erhebliche Mengen Harz und ätherische Öle (Terpentin), die teils als Tropfen oder Körnchen in den Parenchymzellen, teils als größere Ansammlungen, Harzgallen, zwischen den Zellenreihen aufgespeichert sind. Zuweilen entstehen auch verkiente Stellen, bei denen die Fasern mit Harz erfüllt erscheinen. Als eine Art Verharzung muß auch die Bildung des Kernholzes der Kiefer angesehen werden.

Proteinsubstanzen. Im Holz ist durchschnittlich etwa 0,1 bis 0,2 Proz. Stickstoff in Form von Proteinsubstanzen, vorzugsweise in den Markstrahlzellen und übrigen Parenchymzellen enthalten. Sie sind von Interesse, weil sie Nährboden für die Pilze bilden, die das Blauwerden und Faulen des Holzes beim Lagern bewirken.

Mineralische Stoffe. In welchen Verbindungen die in der Asche gefundenen Bestandteile im Holz selbst vorkommen, ist meistens noch nicht ermittelt. In Kristallform ist Calciumoxalat in den Zellwänden enthalten.

Mikroskopische Merkmale der Zellstoff-Fasern. Die Fasern der Nadelhölzer ((Abb. 7) sind, wenn sie vom Frühjahrsholz herrühren, breit, bandförmig und dünnwandig, mit abgerundeten Enden; die Sommerholzfasern dagegen schmäler, dickwandig, mit spitzen Enden. Charakteristisch für die Nadelholzfasern sind die „be-

höften Poren", die besonders auf den Frühjahrszellen deutlich sichtbar sind. Außer diesen kommen an den Stellen, wo die Markstrahlzellen gesessen haben, sehr kleine einfache Poren und bei der Kieferfaser auch große einfache Poren vor.

Die Laubholzfasern (Abb. 8) sind kürzer und schmäler als die der Nadelhölzer, die Enden sind spitz und statt der behöften Poren zeigen sie einfache, die verhältnismäßig spärlich auftreten. Unter sich können die Laubholzfasern nur auf Grund der Form, Größe und Zeichnung der Gefäßglieder unterschieden werden.

Strohzellstoff. Zur Herstellung des Zellstoffes wird das ausgedroschene Stroh unserer Getreidepflanzen: Roggen (Secale cereale), Weizen (Triticum aestivum = Sommerweizen, mit unbegrannten Ähren



Abb. 7

Nadelholzfasern (200 f. Vergr.)

a) Sommerholzfasern. b) Frühjahrsholzfasern. c) Behöfte Poren. d) Große, fensterähnliche Poren (charakteristisch für Fasern von der Kiefer).

und T. hibernum = Winterweizen, mit begrannten Ähren), Hafer (Avena sativa) und Gerste (Hordeum vulgare) benutzt, und zwar hauptsächlich die von Knoten und Blättern befreiten, reinen Halmteile (Internodien).

Nach Kirchner[14]) werden in Deutschland etwa 25 000 t gebleichter Strohstoff (Strohzellstoff) und 73 000 t gelber (ligninhaltiger) Strohstoff jährlich erzeugt, was etwa 164 000 t Stroh entspricht. Da nun in Deutschland (1891) gebaut werden:

Roggen	5 479 677	ha	mit	3850	Strohertrag	auf	den	ha	= 21 100 000	t Stroh
Weizen	2 213 138	"	"	3800	"	"	"	"	= 8 400 000	" "
Hafer	4 154 683	"	"	3000	"	"	"	"	= 12 500 000	" "
Gerste	1 806 895	"	"	2000	"	"	"	"	= 3 600 000	" "
									45 600 000	t Stroh

[14]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 42.

so ist ersichtlich, daß nur ein verschwindend geringer Teil — etwa $^1/_3$ Proz. — von der Papierindustrie in Anspruch genommen wird. Die Ursache des geringen Verbrauches dürfte der stark schwankende Preis des Strohes sein, der je nach dem Ernteausfall und der Lage der Fabrik von 15 bis 70 Mk. für die Tonne wechseln kann.

Das Stroh wird entweder lose in großen abgedeckten Haufen (Diemen) im Freien, oder fest zu Ballen gepreßt in Lagerräumen aufbewahrt. Das gepreßte Stroh nimmt nur den fünften Teil des Raumes vom ungepreßten ein. Ein gut gepreßter Strohballen von 1,2 m Länge,

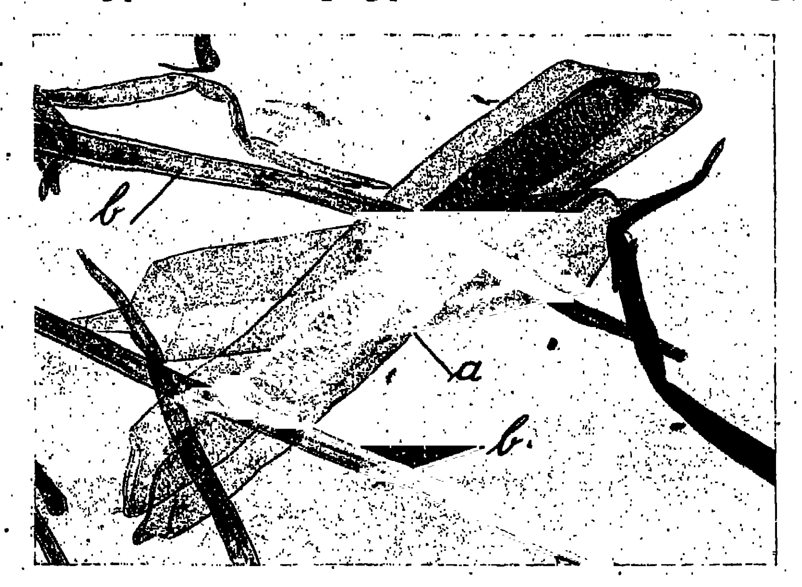


Abb. 8
Laubholzfasern (200 f. Vergr.)
a) Gefäße. b) Holzfasern.

0,7 m Breite und 0,7 m Höhe wiegt etwa 140 kg, 1 cbm folglich etwa 225 kg. Für die Herstellung feinsten Stoffes wird von vielen ungepreßtes Stroh vorgezogen, weil dieses sich leichter auf trockenem Wege von Staub befreien läßt als das gepreßte. Vor dem Pressen muß das Stroh gut getrocknet sein, weil sonst Pilze und Bakterien es bald zerstören.

Zusammensetzung des Strohs. Nach Wolff[15]):

Bestandteile	Winterroggen	Wintergerste	Winterweizen	Hafer	Mais
Wasser	14,3 Proz.	14,3 Proz.	14,3 Proz.	14,3 Proz.	14 Proz
Organ. Bestandteile	82,5 „	80,2 „	80,2 „	80,7 „	82 „
Asche	3,2 „	5,5 „	5,5 „	5,0 „	4 „

[15]) Kirchner: Das Papier, II. A., S. 45.

Die organischen Bestandteile bestehen aus:

Fett und Wachs	1,3 Proz.	1,4 Proz.	1,5 Proz.	2,0 Proz.	1,1 P
Stickstoffhaltige Stoffe	1,5 „	2,0 „	2,0 „	2,5 „	4,0
Stärke, Gummi, Zucker, Pektin	25,7 „	28,4 „	28,7 „	30,2 „	37,9
Zellulose	54,0 „	48,4 „	48,0 „	40,0 „	40,0

Nach Hugo Müller[16]):

	Winterweizen	Winterroggen
Wasser	10,39 Proz.	11,75 Proz.
Wasserextrakte	8,52 „	9,34 „
Fett und Wachs	1,58 „	1,09 „
Inkrusten und pektoseartige Körper	30,34 „	27,70 „
Zellulose	49,17 „	49,22 „

Roggenstroh enthält:
Leere Ähren 14 Proz., Halm 66 Proz., Knoten 7 Proz. und Blatt 13 P.
Weizenstroh enthält:
Leere Ähren 7 Proz., Halm 66 Proz., Knoten 7 Proz. und Blatt 20 P.

Nach Haug (Über die Natur der Zellulose aus Getreidestroh, V lag der Papierzeitung, Berlin 1916) hat das wasser- und aschenfr Stroh folgende Zusammensetzung:

Zellulose	42,97 Proz.
Xylan	24,00 „
Lignin	33,03 „

Aufbau des Halmstrohs (Abb. 9). Die röhrenförmig Halme haben außen eine Schicht stark verkieselte, zackenförmig einandergreifende Zellen (Oberhaut- oder Epidermis-Zellen), innerha dieser eine Zone Bastfasern, dann große, dünnwandige Parenchyı zellen. In den letzteren eingebettet liegen die aus Tüpfel-, Ring- u Spiralgefäßen sowie Bast- und Holzfasern bestehenden Gefäßbünd (Fibrovasalstränge). Sämtliche Zellen und Gefäße sind mehr od weniger verholzt bzw. inkrustiert. In den Knoten sind besonders d verdickten und verkieselten Zellen, die Sklerenchymzellen, vertrete

Esparto. Die Esparto- oder Alfafaser stammt von den Blätte einer an der Nordküste Afrikas und Südküste Spaniens wild wachse den Pflanze (Lygeum spartum, Stipa tenacissima oder Macrochlo tenacissima genannt). Die von einem kräftigen Wurzelstock empo schießenden, in jugendlichem Zustande flach ausgebreiteten, lange schmalen Blätter rollen sich später zusammen, so daß sie einem vol kommen glatten, runden Stengel ähneln. Wenn der Wurzelstock g schont wird, so können die Blätter jahrelang von ihm geerntet werde In den Handel kommen sie als fest zusammengeschnürte Bünde Wegen der für England besonders günstigen Frachtverhältnisse — di englischen Schiffe, die Kohle nach dem Mittelmeere bringen, nehme für die Rückfahrt spanische Erze und Esparto — wird fast die ganz Weltproduktion an Esparto dort verarbeitet. Nachstehende Tabell zeigt die Steigerung der Espartoeinfuhr in Englan (C. & B. Text-Book of Papermaking, 3. Aufl. 377):

[16]) H. Müller: Jahresber. d. chem. Industrie, 1875.

Jahr	Tonnen engl.	Wert Lst.
1861	16	88
1865	52 324	272 827
1870	104 870	761 521
1875	141 900	1 113 285
1880	191 229	1 372 573
1885	201 036	1 149 434
1890	217 028	1 045 722
1895	186 408	791 286
1900	200 280	800 498
1905	191 114	724 552

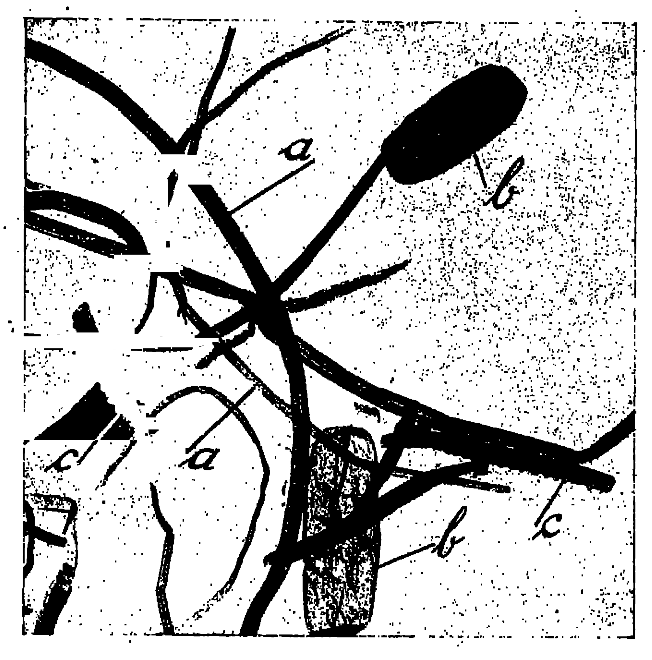


Abb. 9
Strohfasern (200 f. Vergr.)
a) Bastfasern. b) Parenchymzellen. c) Oberhautzellen (Epidermis-).

Von dem 1905 importierten Esparto stammten aus:

	Tonnen	Wert Lst.
Spanien	42 741	217 560
Algier	84 813	290 955
Tunis	26 720	92 123
Tripolis	36 760	128 663
Anderen Orten . . .	80	351

Das Espartoblatt besteht fast ausschließlich aus langgestreckten Fasern, die zum Teil fast unverholzt, zum Teil stark verholzt sind. Parenchymzellen und Gefäße sind in so geringer Menge enthalten, daß

sie im fertigen Stoff nur selten im mikroskopischen Bilde wahrgenommen werden. Charakteristisch für das mikroskopische Bild sind die kleinen Oberhautzellen und die kommaähnlichen Zähnchen.

Die Länge der Fasern beträgt 0,30 bis 2,5 mm, die Breite 0,01 bis 0,02 mm.

Wegen ihrer großen Länge und Feinheit läßt sich die Espartofaser leicht verarbeiten und liefert ein Papier, das sich durch gute Durchsicht, Reinheit und geringes Gewicht auszeichnet. In England wird die Espartofaser deshalb mit Vorliebe zur Herstellung von Brief- und feineren Druckpapieren verwendet.

J u t e ist die stark verholzte Bastfaser einiger einjährigen, mit der Linde verwandten Pflanzen (Corchorus olitorius, capsularis u. a.). Für die Papierfabrikation kommen die Abfälle der Spinnereien und Webereien, sowie die sog. Bastlumpen (alte Säcke, Emballagen und sonstige Gewebereste aus Jute) in Frage. Die Verholzung der Jutefaser läßt sich nur durch kräftiges Kochen mit Alkali und Bleichen beseitigen; die in ähnlicher Weise wie Lumpen gekochten und gebleichten Jutefasern sind noch erheblich verholzt. Da die vollständig entholzte und gebleichte Faser keine erhebliche Festigkeit und Verfilzungsfähigkeit besitzt, und außerdem die Ausbeute an solcher Faser sehr gering (etwa 35 Proz.) ist, so wird sie meist in halbentholztem Zustande verwendet. Die leicht gekochte, ungebleichte Faser liefert bei guter Ausbeute ein zähes, gelbgraues (naturfarbenes) Packpapier.

Die Jutefaser ist 1 bis 5 mm, durchschnittlich 2,5 mm lang und 0,015 bis 0,30 mm breit. In dem Papierstoff sind häufig mehrere Fasern zu Bündeln vereinigt, die dann immer deutlich verholzt sind. Im mikroskopischen Bilde erkennt man die Jutefaser daran, daß die Weite des Hohlkanals in vielen Fasern sehr stark wechselt. Zusammensetzung der Jute nach H u g o M ü l l e r:

Wasser	0,93 Proz.
Wasserextrakt	1,03 „
Fett und Wachs . . .	0,39 „
Zellulose	64,24 „
Inkrusten	24,41 „
	100,00 Proz.
Asche	0,68 Proz.

M a n i l a (Manilahanf) stammt von den Gefäßbündeln der Blattscheiden verschiedener Bananenarten (Musa textilis, sapientium, paradisiaca). Der Manilahanf wird zu besserem Tauwerk verarbeitet und kommt, erst nachdem er als solches seinen Dienst getan hat, mit Teer durchtränkt in die Papierfabrik. Die Fasern eines Bündels sind verschieden stark verholzt, einige sind ziemlich stark, andere fast unverholzt. Manila wird vorzugsweise zu sehr festen und zähen Papieren verwendet, und zwar in ungebleichtem Zustande. Die Länge der Faser beträgt 3 bis 8 mm, die Breite 0,03 mm und die Faser kann daher ohne Kürzung zu Papier verfilzt werden. Im Mikroskop bemerkt man so-

wohl breite und dünnwandige, wie schmale, dickwandige Zellen, die mit Chlorzinkjodlösung verschiedene Färbungen, gelb, grün, blau und rot annehmen. Charakteristisch sind die häufige X-Zeichnung der Fasern, sowie die dickwandigen, rhombischen Parenchymzellen.

Adansonia ist die Bastfaser des in Afrika heimischen Affenbrotbaumes (Adansonia digitata). Der mit vielen, stark verkalkten und verdickten Parenchymzellen durchsetzte Bast kommt in etwa 80 cm langen, 1 cm dicken und 4 bis 5 cm breiten Stücken in den Handel. Die durch Kochen, Kollern und Waschen gewonnene Faser gibt einen geschmeidigen und leicht verfilzbaren Stoff, der ungebleicht zur Herstellung sehr fester Papiere (Schmirgelpapier usw.) geeignet ist. Die Adansoniafaser ist im Ursprungszustand gleichmäßig, aber schwach verholzt und deshalb nach dem Kochen fast ligninfrei. Eigentümlich ist die plötzlich wechselnde Breite der Fasern und die Leichtigkeit, mit der sich konzentrische Schichten von der Faser ablösen, die dann in Strähnen um sie hängen bleiben.

B. Gewinnung der Fasern und deren Verarbeitung.

a) Aus Lumpen (Hadern).

Das Sammeln der Lumpen wurde früher oft von den Papiermühlen selbst besorgt, und jeder Mühle war gewöhnlich von der Landesregierung ein Gebiet zugewiesen worden, auf dem sie allein das Recht des Sammelns besaß. Jetzt hat dieser Zustand längst aufgehört, und der Papierfabrikant bezieht seinen Bedarf an Lumpen von den Lumpensortieranstalten, die sie von den Lumpenhändlern oder Lumpensammlern aufkaufen.

Von den Händlern, die zunächst die wollenen und halbwollenen Lumpen aussuchen und an die Kunstwollfabriken abgeben, werden sie für Papiermacherzwecke in folgende Klassen sortiert: 1. weiß leinene, 2. weiß baumwollene, 3. halbweiß leinene, 4. halbweiß baumwollene, 5. farbig leinene, 6. farbig baumwollene, 7. Hanfseile, 8. Hanfpacktuch, 9. halbwollene.

In den Sortieranstalten, Halbstoffwerken oder in der Papierfabrik selbst werden die Lumpen einer genaueren Sortierung unterworfen. Die Einteilung und Bezeichnung der Lumpensorten ist nicht überall gleich. Eine der gebräuchlichsten ist die von Winter in Wertheim vorgeschlagene Einteilung in 30 mit Nummern bezeichnete Sorten:

Nr.	Bezeichnung der Sorte.
1.	**Kräftiges weißes Leinen, Hemdenleinen, feine Fäden.**
2.	**Kräftiges reines weißes Leinen, Hemdenleinen, mittelfeine Fäden.**
3.	**Schmutziges weißes Leinen, weiße leinene Hemden, mittelfein und gröber.**
4.	**Schmutziges grobes Leinen, grauer und feiner Zwillich, mürbes und schmutziges weißes oder halbgebleichtes Leinen, feine Waschlappen.**
5.	**Feiner Zwillich, hellgrau und grau mit neuen Stücken, feine starke halbgebleichte Hosenlumpen und Unterfutter, kräftig.**

Nr. Bezeichnung der Sorte.

6. Dieselben mittelfein.
7. Grober und starker Zwillich, starke grobe Hosen und feiner Sack ohne Schäwen.
8. Graue leinene Emballage und Zwillichsack (feiner Rapper) und Sack mit wenig Schäwen.
9. Leinene Webtrümmer, Hebel und Garn.
10. Emballage und Sackzwillich mit Agen und Schrupp, gewöhnlicher Rapper mit Schäwen, auch Scheuerlumpen.
11. Bast.
12. Jute.
13. Gute Stricke und ungeteertes Tauwerk.
14. Geteerte Taue, Netze, ordinäre Stricke.
15. Leinene Schecken, hellblaues Leinen.
16. Grobblaues starkes reines Leinen.
17. Dunkelbodiges Leinen, Rändernähte mit Kattun, leinene Strümpfe.
18. Dunkel indigogefärbtes blaues Leinen.
19. Weiße feine Baumwolle und neue Flecke — feiner weißer Batist.
20. Weiße mittelfeine Baumwolle, schmutziger weißer Batist.
21. Halbweißer mittelfeiner und grauer Kattun, schmutziger Barchent.
22. Hellbodige baumwollene Schecken — hellfarbiger Kattun.
23. Dunkelbodige baumwollene Schecken — dunkelfarbiger Kattun.
24. Dunkelblauer Kattun.
25. Türkischroter Kattun.
26. Gute Wifling, Warp, Spelt, Beyderwand, Wolle mit Leinen im Überschuß.
27. Schmierlumpen und Abhacksel, mit Kautschuk durchzogene Gewebe.
28. Guter Schrenz, Wolle mit Baumwolle im Überschuß.
29. Schlechter Schrenz.
30. Papier u. dgl.

A u f d e m H a m b u r g e r L u m p e n m a r k t wird nachstehendes Markensystem benutzt:

SPFFF	Superfein weiß leinene	FWW	Weiß Flanell
SPFF	Fein " "	FW	Weich wollene
SPF	2. Sorte	HW	Hart "
FF	Halbweiße	NCWC	Neu Tuch
CSPFFF	Superfein weiß baumwollene	CWC	Geschnitten Tuch
CSPFF	Fein " "	CW	Tuch ungeschnitten
LFB	Blau leinene	BB	Bombassin (Halbwolle)
CFB	Blau baumwollene	BW	Beiderwand (Grobe Wolle)
LFX	Grau leinene	Teertau	
CFX	Grau baumwollene	Wergtau	
FR	Rot "	Tauwerk	
SFX	Segeltuch	Jute und Wrapper	
FWWS	Weiß gestreift	Altes Papier.	

Die Lumpen werden in großen, mit Bandeisen umgürteten, stark zusammengepreßten Ballen versandt. Das Gewicht eines Kubikmeters der zusammengepreßten Lumpen beträgt 300 bis 450 kg. Der Feuchtigkeitsgehalt wechselt, je nach der Art der Lumpen und der Lagerung, von 7 bis 15 Proz.

Um das Sortieren ohne Schädigung der Gesundheit der Arbeiter ausführen zu können, werden seit Jahren die Lumpen vor dem Sortieren in einem besonderen Apparat, dem D r e s c h e r (Abb. 10), von lose sitzendem Staub und Sand befreit. Der Staub wird von einem

Ventilator abgesaugt und der Sand und sonstige schwere Verunreinigungen fallen durch ein Sieb in den Kasten unter dem Apparat. Durch das Dreschen werden die Lumpen auch aufgelockert, so daß sie sich leichter sortieren lassen. Der Abgang durch das Dreschen beträgt, je nach der Reinheit der Lumpen, 3 bis 8 Proz. Bei 10 000 kg Leistung in 12 Stunden ist der Kraftbetrieb etwa 4 Pferde.

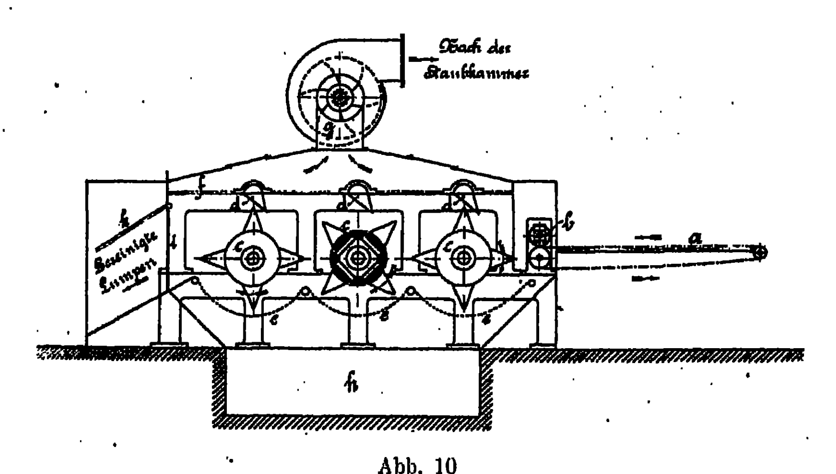


Abb. 10

Haderndrescher.

a) Transportgurt. b) Transportwalzen. c) Schlagtrommel. d) Stifte. e) und f) Siebböden. g) Ventilator. h) Behälter für den groben Abfall. i) Auslaßöffnung für die gereinigten Lumpen. k) Auslaßtür.

Lumpen, die aus verseuchten Gegenden stammen, müssen vor dem Sortieren durch Behandlung mit Wasserdampf oder Chemikalien gründlich desinfiziert werden.

Die entstaubten Lumpen werden gewogen und nach dem Sortiersaal gebracht, wo sie von Arbeiterinnen endgültig sortiert werden. Gleichzeitig mit dem Sortieren werden mittels eines an dem Tisch senkrecht angebrachten Messers alle Knöpfe, Nähte und Haken sorgfältig entfernt. Die Tische, an denen diese Arbeiten ausgeführt werden, sind mit Drahtgewebe versehen und stehen mit einem Ventilator in Verbindung, der den beim Schneiden und Schütteln der Lumpen entwickelten Staub beseitigt. Die fertig sortierten Lumpen kommen nun nach dem Lagerraum, wo jede Sorte in ihrem Holzverschlag bleibt, bis die weitere Bearbeitung erfolgt.

S c h n e i d e n d e r L u m p e n. Die sortierten Lumpen sind von sehr ungleichmäßiger Größe und müssen deshalb, ehe sie weiter verarbeitet werden, zerkleinert und auf möglichst gleiche Größe gebracht werden, damit nicht beim Kochen und Waschen die großen Stücke die kleineren einhüllen und die Einwirkung der Flüssigkeiten verhindern. Von den zahlreichen Ausführungen der Lumpenschneider sind die in

Abb. 11 und 12 abgebildeten die am häufigsten vorkommenden. Der erstere hat sich drehende Messer, bei dem letzteren bewegen sich die Messer auf und ab. Bei einer Leistung von 250 kg in der Stunde ist der Kraftbedarf etwa 4 Pferde.

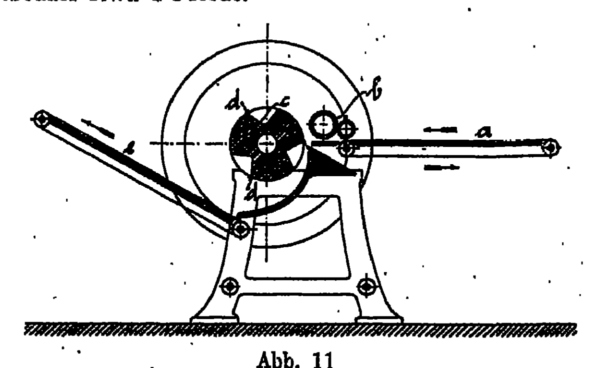


Abb. 11
Hadernschneider.
a) Transportgurt. b) Zuführwalze. c) Messertrommel. d) Messer. e) Transportgurt für die geschnittenen Hadern.

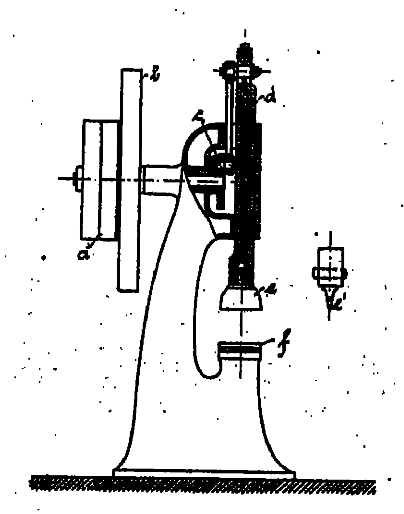


Abb. 12
Hadernschneider (Tauschneider).
a) Riemenscheibe. b) Schwungrad. c) Kurbel. d) Messerhalter. e) Messer. f) Widerlage.

Trockene Reinigung der zerschnittenen Lumpen. Um die noch lose anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen, müssen die Lumpen jetzt den Stäuber (Lumpenwolf) passieren. Der Stäuber hat große Ähnlichkeit mit dem Drescher, aber seine Wirkung ist viel gründlicher, weil hier keine großen Stoffstücke mehr vorhanden sind,

welche die Staubpartikel einhüllen. Durch das Schneiden und Stäuben entsteht ein Abgang von 6 bis 15 Proz. des Rohgewichtes. Der Abgang besteht zum Teil aus Fasern, die sich in der Staubkammer absetzen und zur Herstellung von Packpapier verwendet werden können. Der Kraftbetrieb ist bei einer Leistung von 10 000 kg in 12 Stunden etwa 2 Pferde.

Nasse oder chemische Reinigung (Kochen). Durch die bisher beschriebenen Reinigungsverfahren lassen sich nur die lose haftenden mechanischen Verunreinigungen beseitigen. Zur Entfernung der durch Schlichte und Leim haftenden Teilchen ist die Behandlung mit Wasser unbedingt nötig; mit Teer, Harz und Öl verunreinigte Lumpen verlangen endlich eine energische Behandlung mit Alkalien. Eine wichtige Aufgabe der Behandlung mit Chemikalien ist es, die natürlichen oder künstlichen Färbungen zu zerstören oder wenigstens so weit zu lockern, daß sie bei der später folgenden Chlorbehandlung vollständig verschwinden. Bei den groben ungebleichten Lumpen (Sack, Taue usw.) bezweckt die chemische Behandlung weniger die Entfernung der Farbe, als das Aufschließen der Faserbündel durch Lösen der Interzellularsubstanz und der Inkrusten.

In alter Zeit, ehe man mit der Wirkung des Dampfes und der Chemikalien vertraut war, bediente man sich zum Reinigen und Aufschließen der Fasern der gewöhnlichen Hauswäsche und des Faulprozesses. Die Lumpen wurden zu diesem Zwecke in feuchtem Zustande zu Haufen gelegt und so lange liegen gelassen, bis die bald eintretende faule Gärung und die damit verbundene Temperaturerhöhung das Lösen der Verunreinigungen und die Lockerung der Faserbündel bewirkt hatte. Bei dem Faulen waren jedoch, auch bei sorgfältiger Beaufsichtigung, die Verluste an Fasermaterial und die Gefahr der Überhitzung und der damit verbundenen Schwächung der Fasern so groß, daß das Verfahren jetzt fast vollständig verlassen worden ist. Nur für einige Sondererzeugnisse, wie z. B. Filtrier- und Löschpapier, soll es in einzelnen Fabriken noch hin und wieder Verwendung finden.

Das Kochen. Die chemische Behandlung erfolgt durch Kochen der Lumpen mit Soda, Ätznatron oder Kalkmilch bei erhöhtem Druck. Die Wahl der Kochflüssigkeit und die Höhe des Druckes hängt von dem Zustand und der Art der Lumpen sowie von dem Verwendungszweck des herzustellenden Papiers ab. Ätznatron und Soda wirken am kräftigsten ein und können leicht eine erhebliche Schwächung der Fasern herbeiführen, wenn der Kochprozeß nicht sehr vorsichtig geleitet wird. Die Wirkung dieser Mittel ist besonders im Anfang stark, sie nimmt aber in dem Maße, wie sie von den Harz-, Fett- und anderen Säuren gebunden werden, ab. Meistens wird das Ätznatron zusammen mit Kalkmilch verwendet, weil sich dann die gebildeten Fett- und Harzseifen mit dem Calciumhydrat umsetzen, so daß Ätznatron wieder frei wird und von neuem auf die Verunreinigungen einwirken kann.

$$2\,NaOAc + Ca(OH)_2 = Ca(OAc)_2 + 2\,NaOH.$$

Die Kalkseifen, welche auch in der heißen Lauge schwer- oder unlöslich sind, fallen hierbei aus und reißen erhebliche Mengen der freischwebenden mechanischen Verunreinigungen mit sich.

Das am häufigsten benutzte Kochmittel ist die Kalkmilch, weil mit dieser die Gefahr der Schwächung der Fasern geringer ist als bei Soda und Ätznatron. Durch die geringe Löslichkeit des Ätzkalkes in heißem Wasser (1 Teil braucht bei 100° C 1500 Teile Wasser) ist es ausgeschlossen, daß die Kochflüssigkeit zu konzentriert wird, erst in dem Maße, wie der in Lösung befindliche Kalk verbraucht wird, lösen sich neue Mengen. Die Konzentration bleibt also, vorausgesetzt, daß genügend Kalk zugesetzt war, während des ganzen Kochprozesses unverändert, und ein Überschuß an Kalk kann keine schädliche Wirkung ausüben. Diese Eigenschaften des Kalkes sowie der Umstand, daß die Kalkseifen bei ihrer Bildung die mechanischen Verunreinigungen in grobkörniger, leicht auswaschbarer Form einhüllen und niederschlagen, haben seine allgemeine Verwendung bewirkt. Beim Kochen mit Soda oder Ätznatron bleiben die freigemachten Schmutzteilchen zunächst in der Flüssigkeit frei schwebend, wenn aber der Kocher geleert wird und die Lauge abfließt, werden sie von den als Filter wirkenden Lumpen zum Teil zurückgehalten und dringen wegen ihrer Kleinheit so tief in die Fäden hinein, daß sie sich durch Waschen nur schwer wieder beseitigen lassen.

Der Ausfall der Kochung hängt, außer von der Art und der Konzentration der Lauge, von zwei anderen Faktoren, nämlich Zeit und Druck bzw. Temperatur ab. Diese Faktoren sind natürlich sowohl voneinander, wie auch von der Art der zu kochenden Lumpen abhängig. Für alle Lumpensorten gilt als allgemein anerkannte Tatsache, daß es für die Erhaltung der guten Eigenschaften des Fasermaterials vorteilhaft ist, Konzentration und Druck gering und die Zeit entsprechend lang zu wählen.

Als Beispiel mögen nachstehende, von Ernst Müller[17]) angegebene Zahlen gelten:

Art der Lumpen	Druck Atm.	Kalk (CaO) kg auf 100 kg Lumpen	Kochdauer Stunden
Weißleinen	3—4	8,5—9,5	8
Weißbaumwollen	3—4	9—11	8—9
Halbweiß	3—4	10—11	10
Sacklumpen	3—4	11	11—12
Bast	3—4	12	12
Blauleinen	3—4	12—14	10
Halbwolle	3—4	12—17	12
Grobe Hanflumpen, Taue, Jute .	5	15	12—15
Geteerte Taue	5	15 + 5 Ätznatron	12—15

[17]) E. Müller: Die Herstellung und Prüfung des Papiers, 6. Aufl., Bd. I, S. 1802.

Lumpenkocher.

Zum Kochen werden zylindrische oder kugelrunde Gefäße aus Schmiedeeisen verwendet (Abb. 13). Die letztere Form wird meistens vorgezogen, weil sie bei der Druckbeanspruchung des Kochmaterials

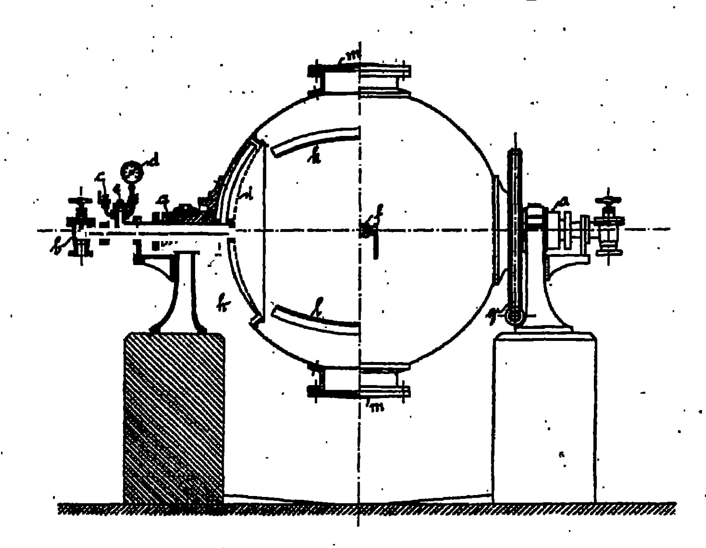


Abb. 13
Lumpenkocher.

a) Drehzapfen. b) Dampfeinlaßventil. c) Luftauslaßventil. d) Manometer. e) Sicherheitsventil. f) Ausblaseventil. g) Schneckenantrieb. h) Dampfeinlaßrohr. i) Siebboden. k) und l) Mitnehmer. m) Mannlöcher.

die größte Sicherheit, und für die Ausstrahlung der Wärme die relativ kleinste Fläche bietet. Ferner ist bei der Kugelform das Füllen und Leeren bequemer als bei der zylindrischen. Der Kocher ruht auf Zapfen und wird während des Kochprozesses langsam ($^1/_2$ bis 1 Umdrehung in der Minute) gedreht. Die Heizung erfolgt mittels direkter Einführung von Dampf durch die hohlen Zapfen. Beim Beginn des Kochens muß der Luft Gelegenheit gegeben werden zu entweichen, erstens weil sie das Einströmen des Dampfes hindert, und zweitens weil die zurückbleibende Luft die Fasern oxydiert; später müssen von Zeit zu Zeit auch die allmählich entstehenden Gase abgeleitet werden, weil sonst die Spannung ohne entsprechende Erhöhung der Temperatur des Kocherinhaltes steigen würde. Enthalten die Lumpen viel Wolle oder Leim, so kann es vorkommen, daß der Druck im Kocher, infolge der hohen Spannung des gebildeten Ammoniaks, höher steigt als in dem Dampfkessel; um zu verhindern, daß hierbei Kochlauge und Fasern nach dem Kessel zurückgedrängt werden, muß die Dampf-

leitung mit einem Rückschlagventil versehen sein. Das Füllen und Leeren erfolgt durch Mannlöcher, die Messung des Druckes mittels eines an der Abblaseleitung angebrachten Manometers. Eine Vorrichtung zum Messen der Temperatur wird nur selten verwendet, obwohl der Verlauf der Kochung mehr von der Temperatur als von dem Druck abhängt und gerade beim Lumpenkochen die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur so unbestimmt und wechselnd sind, daß man aus der Manometerangabe keinen sicheren Schluß auf den Wärmegrad ziehen kann.

Waschen.

Beim Leeren des Kochers geht ein Teil der Verunreinigungen mit der Kochlauge weg, aber die Hauptmenge wird von den gekochten Lumpen zurückgehalten und kann nur durch gründliches Auflockern und Waschen mit reinem Wasser entfernt werden. Das Waschen wird entweder in besonderen Waschmaschinen (Waschholländer) oder direkt im Halbstoffholländer ausgeführt. In beiden werden die Lumpen unter fortwährendem Zufließen von reinem Wasser und Ablassen des schmutzigen Wassers in steter Bewegung gehalten, bis das Waschwasser vollkommen klar abläuft. Beim Waschen dürfen die Lumpen nicht zerkleinert werden, weil die losen Fasern mit dem abfließenden Waschwasser verloren gehen.

1. Herstellung des Halbstoffes.

Zerkleinern der Lumpen.

Um die Lumpen zur Herstellung des Papierblattes geeignet zu machen, müssen sie nicht nur in die einzelnen Elementarfasern aufgelöst, sondern letztere müssen weiter gekürzt, der Länge nach geteilt und geschmeidig gemacht werden. Die ursprünglichste Form des Zerkleinerns bestand darin, daß man die angefeuchteten Lumpen in Mörsern mit Handkraft bearbeitete. Unter dem Namen „deutsches Geschirr“ wurde später lange Zeit eine mittels Wind- oder Wasserkraft getriebene Vorrichtung benutzt, die aus einem langen Trog mit darin arbeitenden Hämmern oder Stampfen bestand (Abb. 14). Wegen der geringen Leistungsfähigkeit des Stampfgeschirres (auf Pferdekraft und Stunde nur 4 kg) wurde es nach der Erfindung des Holländers (holländisches Geschirr) von diesem ziemlich bald fast vollständig verdrängt.

Der Holländer stammt, wie der Name besagt, aus Holland, wo er erfunden wurde oder wenigstens allgemein in Gebrauch kam. Er besteht aus einem ovalen Trog von Holz, Eisen oder Beton, der in der Mitte eine Scheidewand hat, um die der Inhalt sich bewegen kann. Auf der einen Seite der Zwischenwand liegt quer über dem Trog die mit Metallschienen, M e s s e r n, versehene Holländerwalze. Der Boden

des Troges umschließt nach der einen Seite konzentrisch den Walzenkörper auf etwa $^1/_8$ seines Umfanges und bildet an der höchsten Stelle den S a t t e l oder K r o p f; von dort fällt der Boden ziemlich steil. Senkrecht unter der Walze liegt das G r u n d w e r k, das aus einer Anzahl in geringem Abstand voneinander stehender Schienen (Messern) besteht. Die Schienen der Walze und des Grundwerkes sind entweder der Walzenachse parallel gerichtet oder bilden einen spitzen Winkel mit ihr. Die Walze dreht sich in solchem Sinne, daß der von den Schienen gefaßte Stoff über den Sattel gehoben bzw. geschleudert wird und das zur Bewegung nötige Gefälle bekommt. Das Zerkleinern erfolgt nun durch Schneiden und Quetschen der Fasern beim Durchgang zwischen Walze und Grundwerk. Im Verlauf des Mahlens wird die Walze nach Bedarf mittels einer Stellvorrichtung dem Grundwerk solange näher gerückt, bis der Stoff die gewünschte Feinheit erlangt hat. Um zu verhindern, daß der Stoff von der mit großer Geschwindigkeit (50 bis 150 Umdrehungen in der Minute) sich drehenden Walze aus dem Holländer herausgeschleudert wird, ist die Walze von einer Haube bedeckt. In der Nähe des Grundwerkes ist im Boden des Holländers eine mit Siebblech bedeckte Vertiefung, der S a n d f a n g, in den Sand und andere schwere Körper hineingefallen, angebracht. Parallel der Walze, aber auf der anderen Seite der Zwischenwand, liegt die W a s c h t r o m m e l, ein sich langsam drehender Zylinder, dessen Mantelfläche mit Siebtuch überzogen ist. Wenn der Stoff gewaschen werden soll, wird die Trommel in ihn heruntergelassen, hierbei dringt das Wasser mit den Schmutzpartikeln durch das Sieb in die Trommel und wird von dort mittels Heber nach außen entfernt. Das entfernte schmutzige Wasser wird durch am anderen Ende des Troges dauernd zufließendes reines Wasser ersetzt. Das Ventil zum Ablassen des Stoffes ist an der tiefsten Stelle des Holländerbodens angebracht und mit den Leitungen zu den Stoffkästen usw. verbunden.

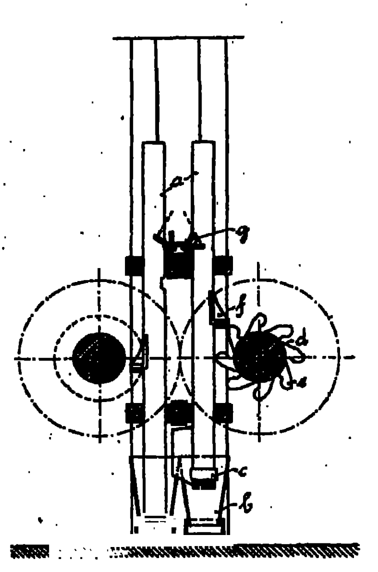


Abb. 14
Stampfwerk (Deutsches Geschirr).
a) Hammerbaum. b) Stampftrog. c) Schlagkopf. d) Radwelle. e) Mitnehmer. f) Hebeknaufen. g) Abstellvorrichtung.

Je nach dem Hauptzweck unterscheidet man folgende Arten Holländer, die zwar äußerlich einander ähneln, aber verschiedene Ausrüstung aufweisen:

1. **Waschholländer** (Abb. 15) haben kein Grundwerk und statt der mit Schienen besetzten Walze ein Schaufelrad, sie besitzen oft zwei Waschtrommeln.
2. **Halbstoffholländer** werden oft auch zum Waschen benutzt, hierbei muß jedoch die Walze so weit hochgehoben werden, daß keine Zerkleinerung der Lumpen stattfindet, ihr eigentlicher Zweck ist es jedoch, die gewaschenen Lumpen so weit aufzuschließen und zu zerschneiden, daß die einzelnen Faserbündel oder Fäden frei liegen und so der Bleichflüssigkeit zugänglich sind. Eine weitergehende Zerteilung ist in dem Halbstoffholländer nicht erwünscht, weil

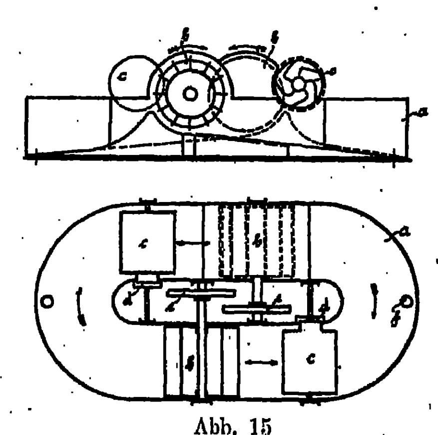


Abb. 15
Waschholländer.
a) Trog. b) Schaufelrad. c) Waschtrommel.
d) Auslaß für das Waschwasser. e) Antrieb.
f) Ablaßventil.

man sonst bei dem auf das Bleichen folgende Waschen große Faserverluste erleiden würde. Das Bleichen kann in dem Halbstoffholländer vorgenommen werden, aber wegen der starken Abnutzung der Metallteile durch die langdauernde Berührung mit der Bleichflüssigkeit und der damit verbundenen Verunreinigung des Stoffes wird es vorgezogen, das Bleichen in einem besonderen Apparat vorzunehmen.
3. **Bleichholländer** sind ohne Grundwerk und haben für die Bewegung des Stoffes entweder ein Schaufelrad oder ein Flügelrad; Metallteile werden möglichst vermieden, und wo dies nicht möglich ist, wird das Eisen durch Bronze ersetzt.
4. **Ganzstoffholländer** dienen zum Fertigstellen des Stoffes. Sie sind gewöhnlich erheblich kleiner als die Halbstoffholländer, von denen sie sich sonst nur durch engere Stellung der Schienen in Walze und Grundwerk unterscheiden.

5. **Mischholländer** endlich dienen zum Mischen, Beschweren, Leimen und Färben oder Tönen des von mehreren Ganzstoffholländern stammenden Stoffes. Sie besitzen nur ein Schaufel- oder Flügelrad, welches für die nötige Bewegung und Mischung des Stoffes sorgt.

2. Das Bleichen.

Durch das Kochen und Waschen der Lumpen sind die Verunreinigungen, welche sich mittels Alkali lösen oder zerstören lassen, beseitigt worden. Um den Rest der Farben und Verunreinigungen zu beseitigen und einen vollkommen reinen und weißen Stoff zu erhalten, der sich zur Herstellung von weißen und in hellen Tönen gefärbten Papieren eignet, muß der Halbstoff, auch wenn er von gebleichtem Material stammen sollte, gebleicht werden. Zum Bleichen der Papierfasern wird stets Chlor in irgendeiner Form verwendet. Die Versuche und Vorschläge, das Chlor durch andere Bleichmittel, wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Permanganate, Chromate usw., zu ersetzen, sind bis jetzt alle an den hohen Kosten bzw. an der geringen Wirkung dieser Mittel gescheitert. Das Chlor läßt man entweder als Gas (Gasbleiche) oder in Form von in Wasser gelösten Hypochloriten (Chlorkalk- und elektrische Bleiche) auf die Fasern einwirken.

Gasbleiche. Zum Bleichen mit gasförmigem Chlor wird der gut ausgepreßte, aber noch feuchte Halbstoff in dünnen, lockeren Schichten in zementverputzten oder mit Blei ausgekleideten Bleichkammern ausgebreitet und dort 12 bis 24 Stunden der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Um den Verlauf des Bleichprozesses beobachten zu können, werden Proben von Zeit zu Zeit herausgenommen. Nach beendigtem Bleichen wird das unverbrauchte Chlorgas abgesaugt und der Stoff sehr gründlich gewaschen, damit die während des Bleichens gebildete Salzsäure nicht in der Faser zurückbleibt und durch Bildung von Hydrozellulose schädigt.

Der **Vorgang bei der Gasbleiche** wird durch die Formel:

$$2\,Cl + H_2O = 2\,HCl + O$$

veranschaulicht. Es muß folglich in dem Stoff wenigstens so viel Wasser enthalten sein, wie zur vollständigen Überführung des Chlors in Salzsäure und zur Verdünnung dieser nötig ist. Andererseits ist ein Überschuß an Wasser schädlich, weil es den Zutritt des Chlors zu der Faser hindert und durch Absorption von Chlor Veranlassung zu Verlusten gibt. Wenn der zu bleichende Stoff Lignin (Holzsubstanz) enthält, so verläuft, wie **Croß** und **Bevan** gezeigt haben, neben der erwähnten Reaktion eine andere, bei der das Chlor sich mit den Ligninbestandteilen zu wasser- oder alkalilöslichen Körpern verbindet. Das Chlor wird hierbei mit großer Begierigkeit und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung von dem Lignin aufgenommen, während sich die reine Zellulose mehr passiv verhält. Dieser Umstand macht die Gas-

bleiche besonders für solche Stoffe geeignet, die außer Zellulosefasern viele Holzteile enthalten, wie z. B. Hanf- und Flachsabfälle, bei denen es zunächst auf das Aufschließen dieser störenden Teile ankommt.

Das Chlor wird entweder in flüssiger Form fertig bezogen oder aus Salzsäure oder Kochsalz und Schwefelsäure mittels Braunstein entwickelt;

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl$$

oder

$$MnO_2 + 2\,NaCl + 8\,H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,NaHSO_4 + 2\,H_2O + 2\,Cl.$$

Eine Regenerierung der Manganverbindung wird in der Papierfabrik nie vorgenommen. **Die Prüfung des Braunsteins** beschränkt sich auf die Bestimmung der Feuchtigkeit, des aktiven Sauerstoffs und der zum Zersetzen nötigen Salzsäure.

1. Die **Feuchtigkeit** wird durch 4- bis 6 stündiges Trocknen bei 100° C bestimmt.

2. Der **aktive Sauerstoff** wird in Prozenten von **Mangandioxyd** und am bequemsten nach der Oxalsäuremethode bestimmt, die auf folgender Reaktion beruht:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2.$$

1 g Braunstein wird in einem Kolben mit 2 g kristallisierter Oxalsäure und konz. Schwefelsäure erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und dann die überschüssige Oxalsäure mit $^1/_{10}$ N. Permanganatlösung zurücktitriert.

3. **Die Bestimmung der zum Zersetzen nötigen Salzsäure.** Nach **Lunge**[18]) erhitzt man in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Salzsäure. Nach dem Erkalten wird Normalnatronlauge zugesetzt, bis zum bleibenden Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Aus der Menge des verbrauchten NaOH wird unter Berücksichtigung der Stärke der Salzsäure der Säurebedarf berechnet.

Die gasgebleichten Lumpen müssen in der Regel nachträglich im Holländer gebleicht werden, weil die Fasern der vom Chlor aufgeschlossenen Holzteile (Schäwen) sonst leicht im Papier sichtbar werden. Stoffe, welche viel Schäwen enthalten, werden nach der Gasbleiche mit Lauge behandelt, um die organischen Chlorverbindungen und die Salzsäure zu entfernen, und dann endgültig mit Chlorkalklösung im Holländer gebleicht.

Wegen der Schwierigkeit, die Gasbleiche so zu leiten, daß die Fasern genügend und gleichmäßig gebleicht werden, ohne daß sie

---

[18]) **Lunge**: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., I, S. 489.

gleichzeitig von der Salzsäure angegriffen werden, sowie wegen der gesundheitsschädlichen Eigenschaften des Chlors, wird die Gasbleiche jetzt nur in wenigen Papierfabriken verwendet und dort auch nur für die allergröbsten Lumpen, die sich in anderer Weise schwer bleichen lassen. Statt der Gasbleiche wird zum Aufschließen der schäwenreichen Lumpen und Abfälle zur Zeit oft längeres Kochen mit starker Lauge vorgezogen, da aber die Fasern auch nach diesem Verfahren sehr viel von ihrer Festigkeit einbüßen, so ist man in der Praxis geteilter Ansicht über das zweckmäßigste Vorgehen bei der Verarbeitung dieses wertvollen Fasermaterials.

Chlorkalkbleiche (Naßbleiche, Hypochloritbleiche). Zu dem im Bleichholländer befindlichen breiartigen Halbstoff wird eine abgemessene Menge Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt an wirksamem Chlor gesetzt und dort durch das Schaufelrad in innige Berührung mit dem Stoff gebracht. Durch die Bewegung kommt der Stoff fortwährend in Berührung mit der Luft, deren Sauerstoff und Kohlensäure die Wirkung der Bleichflüssigkeit fördern. Die Kohlensäure verbindet sich hierbei zunächst mit dem in der Bleichflüssigkeit stets enthaltenen Ätzkalk zu kohlensaurem Kalk und macht dann aus dem Hypochlorit der Bleichflüssigkeit die unterchlorige Säure (HOCl) frei. Um den Bleichvorgang noch mehr zu beschleunigen und das wirksame Chlor gut auszunutzen, wird gewöhnlich von Zeit zu Zeit etwas Säure (Schwefel-, Salz- oder Essigsäure) zugesetzt. Wegen der schädlichen Wirkung der Mineralsäuren auf die Fasern muß jeder Überschuß von diesen vermieden werden und durch gründliches Waschen des fertiggebleichten Stoffes die Nachwirkung der Säure verhindert werden. Der gebleichte Stoff wird entweder sofort im Holländer mittels der Waschtrommel gewaschen oder ungewaschen nach den im Keller stehenden Bleichkästen gelassen, wo ein Nachbleichen stattfindet. Die Bleichkästen, welche gleichzeitig als Lagerkästen für die fertigen Halbstoffe dienen, sind mit Zement verputzte Kammern mit Siebböden, durch welche die Flüssigkeit langsam abfließen kann. Aus diesen Kammern, von denen eine große Anzahl vorhanden ist, wird der gebleichte Stoff bei Bedarf für die weitere Verarbeitung zu Ganzstoff und Papier geholt.

Antichlor. Wenn es auf möglichst genaues Entfernen von Säure und Chlor ankommt, so wird der Stoff im Holländer mit Alkali (Na_2CO_3, $NaOH$, H_3N) und Antichlor ($Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3) behandelt.

Der Chlorkalk ist in frischem Zustande ein trocknes weißes Pulver, welches durch Einwirkung von Chlorgas auf frisch gelöschten Kalk entsteht. Seine Zusammensetzung steht trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht endgültig fest; nach der wohl am meisten anerkannten Annahme enthält er als wesentlichen Bestandteil die Verbindung $Ca<^{Cl}_{OCl}$. Von dem stets im Chlorkalk enthaltenen Calcium-

hydrat wird sowohl angenommen, daß es bei der Herstellung des Chlorkalkes von den bereits gebildeten Chlorverbindungen eingehüllt wird und daher nicht der Einwirkung des Chlors zugänglich sei, als auch, daß es nachträglich abgespalten worden sei. Die übrigen Bestandteile, wie Calciumcarbonat, Ton, Eisen usw. sind zufällige, vom Kalk stammende Verunreinigungen. Der Verlauf der Chlorkalkbildung ließe sich hiernach durch die Formel

$$CaO_2H_2 + 2\,Cl = Ca<^{Cl}_{OCl} + H_2O$$

darstellen.

Beim Auflösen in Wasser zerfällt diese Verbindung:

$$2\,Ca<^{Cl}_{OCl} + n\,H_2O = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + n\,H_2O.$$

Daß in dem trocknen Chlorkalk das $CaCl_2$ nicht enthalten ist, schließt man daraus, daß es sich nicht mit Alkohol, worin es sonst leicht löslich ist, ausziehen läßt; ferner wird von einem Kohlensäurestrom fast alles Chlor aus dem trocknen Chlorkalk ausgetrieben.

Haltbarkeit des Chlorkalks. Der Chlorkalk verliert bei längerem Lagern allmählich seine Wirksamkeit, auch wenn er unter günstigen Bedingungen, d. h. in kühlen, trocknen und dunklen Räumen aufbewahrt wird. Nach Pattinson beträgt der Verlust an wirksamem Chlor im Monat etwa 0,6 Proz., nach Schwarz[19]) in 14 Tagen etwa 0,2 Proz. Bei erhöhter Temperatur und bei Lichtzutritt kann die Zersetzung sehr schnell vor sich gehen. In einzelnen Fällen ist es sogar vorgekommen, daß Chlorkalk in Fässern, die längere Zeit von der Sonne bestrahlt worden waren, sich explosionsartig zersetzt hat.

Hierbei dürfte eine Umlagerung des Chlors unter Abspaltung von Sauerstoff nach der Gleichung: $Ca<^{Cl}_{OCl} = CaCl_2 + O$ stattgefunden haben.

Der Wert des Chlorkalks wird durch seinen Gehalt an bleichendem Chlor, d. h. des in Form der Verbindung $Ca<^{Cl}_{OCl}$ enthaltenen Chlors, bestimmt. In den meisten Ländern wird er in Gewichtsprozenten (englische Grade) angegeben. In Frankreich und teilweise auch in einigen anderen Ländern benutzt man die Gay-Lussacschen Grade, welche angeben, wieviel Liter Chlorgas (auf 0° und 760 mm reduziert) von 1 kg Chlorkalk entwickelt werden. Das Verhältnis zwischen den französischen und englischen Graden zeigt die nachstehende Tabelle (nach Lunge).

---

[19]) Schwarz: Färberzeitung (Lehnes) 08, S. 3.

Vergleichung der Gradbezeichnungen von Chlorkalk.

Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor
63	20,02	77	24,47	91	28,92	105	33,36	119	37,81
64	20,34	78	24,79	92	29,23	106	33,68	120	38,13
65	20,65	79	25,10	93	29,55	107	34,00	121	38,45
66	20,97	80	25,42	94	29,87	108	34,32	122	38,77
67	21,29	81	25,74	95	30,19	109	34,64	123	39,08
68	21,61	82	26,06	96	30,51	110	34,95	124	39,40
69	21,91	83	26,37	97	30,82	111	35,27	125	39,72
70	22,24	84	26,69	98	31,14	112	35,59	126	40,04
71	22,56	85	27,01	99	31,46	113	35,91	127	40,36
72	22,88	86	27,33	100	31,78	114	36,22	128	40,67
73	23,20	87	27,65	101	32,09	115	36,54		
74	23,51	88	27,96	102	32,41	116	36,86		
75	23,83	89	28,28	103	32,73	117	37,18		
76	24,15	90	28,60	104	33,05	118	37,50		

Gleich nach seiner Herstellung kann der Chlorkalk bis etwa 40 Proz. wirksames Chlor enthalten, aber in der Praxis rechnet man gewöhnlich mit einem Durchschnittsgehalt von 35 Proz.

A u f l ö s e n d e s C h l o r k a l k e s. Der Chlorkalk hat beim Versetzen mit Wasser Neigung, Klumpen zu bilden, die sich ohne energische mechanische Behandlung schwer lösen. Um diese sowie die bereits in dem trocknen Chlorkalk enthaltenen harten Knollen vollständig in Lösung zu bringen, wird er, mit wenig Wasser versetzt, durch Apparate geschickt, die in ihrem Bau mit der Kaffeemühle oder der Mehlmühle übereinstimmen. Statt dieser Mühlen bedient man sich auch einer durchlochten Blechtrommel, die sich in einem zum Teil mit Wasser gefüllten Kasten bewegt. Der Chlorkalk wird in die Trommel gefüllt, durch schwere Metallkugeln zerrieben und mit dem Wasser innig vermischt. Die in dieser Weise gewonnene Chlorkalkmilch wird in ein Zementbassin abgelassen, wo die unlöslichen Teile sich nach kurzer Zeit vollständig absetzen. Die klare Lösung wird zum Bleichen genommen, der Bodensatz mit Wasser aufgerührt und nach nochmaligem Absetzen die Lösung zum Verdünnen des ersten Auszuges oder Auflösen von frischem Chlorkalk verwendet. Der Schlammrückstand, der etwa 40 Proz. vom Gewicht des verwendeten Chlorkalks ausmacht, wird abgelassen und entfernt. Nach einer Untersuchung von L u n g e und S c h ä p p i (Chemische Industrie 1881) hat der Schlamm nachstehende Zusammensetzung:

Calciumhydrat $Ca(OH)_2$ . . .	59,28	Proz.
Calciumcarbonat $CaCO_3$ . . .	27,81	„
Calciumhypochlorit $CaOCl_2$ . .	5,98	„
Wasser	5,42	„
Tonerde, Eisenoxyd	1,00	„

R o h a r t hat vorgeschlagen (franz. Patent 176 874, 1886), das in dem Schlamm enthaltene wirksame Chlor in der Weise zu verwerten,

daß man einen Teil des Schlammes in einem geschlossenen Gefäß mit Schwefelsäure versetzt und das hierbei entwickelte Chlor auf einen anderen Teil desselben Schlammes einwirken läßt. Bei der großen Menge Carbonat und Hydrat, die in dem Schlamm enthalten sind, dürfte dieses Verfahren nur unter ganz besonderen Bedingungen wirtschaftlich sein.

Stärke der Chlorkalklösungen. Die Chlorkalklösung wird von 4° bis etwa 10° Bé., entsprechend etwa 17 bis 46 g wirksamen Chlors auf 1 Liter, hergestellt.

Haltbarkeit der Chlorkalklösungen. Kühl, gut verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt, hält sich die Chlorkalklösung ziemlich lange unverändert. Nach den Versuchen von Lunge und Landolt (Chem. Industrie 1885, Nr. 11) hielt sich eine in geschlossenem Bassin im Dunkeln aufbewahrte Lösung 21 Tage unverändert; in einer anderen hatte nach 33 Tagen der Gehalt von 20,58 Proz. auf 20,12 Proz. abgenommen, also nur um etwa 1,5 Proz. vom wirksamen Chlor. Offen im Dunkeln aufbewahrt, betrug der Verlust nach 12 Tagen 0,16 Proz., nach 14 Tagen 2,66 und nach 18 Tagen 11 Proz. Wenn Licht Zutritt hat, kann der Verlust nach 2 Tagen schon 6 Proz., nach 18 Tagen 71,6 Proz. betragen.

Nach Prof. Kirchner hat man mit 6 bis 18 Proz. Chlorverlust zu rechnen, ehe die Lösung in den Bleichholländer kommt.

Elektrolytische Bleichlauge. Läßt man einen elektrischen Strom unter geeigneten Bedingungen (Spannung, Stromdichte sowie Konzentration und Temperatur der Lösung) durch eine Kochsalzlösung gehen, so wird diese zersetzt nach den Gleichungen:

1. $2\,NaCl = 2\,Na + 2\,Cl$;
2. $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$;
3. $2\,NaOH + 2\,Cl = NaOCl + NaCl + H_2O$.

Das Endergebnis ist eine Lösung von Natriumhypochlorit und Kochsalz, die in ihrer Zusammensetzung und bleichenden Wirkung der Chlorkalklösung (Calciumhypochlorit und Calciumchlorid) entspricht und daher als Ersatz für diese dienen kann.

Nachdem die Apparate und Arbeitsmethoden für die Herstellung der Elektrolytlaugen bereits seit Jahren so vollkommen sind, daß das „elektrische" Bleichverfahren, wenigstens dort, wo man über billige Kraft verfügt, billiger als die Chlorkalkbleiche ist, fängt es an, den Chlorkalk zu verdrängen.

Die Vorzüge, die der Elektrolytbleiche nachgerühmt werden, sind folgende:

1. Die Elektrolytlauge ist von Anfang an klar und scheidet auch bei längerem Stehen keine festen Bestandteile ab; die Chlorkalklösung muß dagegen vor dem Gebrauch längere Zeit lagern, wobei Verluste an Chlor entstehen, ferner scheidet sich auch aus der vollständig ge-

klärten Lösung dauernd Calciumcarbonat ab, welches im fertigen Papier störend wirken kann.

2. Die Elektrolytlösung wirkt bei gleichem Gehalt an wirksamem Chlor kräftiger und schneller als Chlorkalklösung.

3. Die Fasern werden mehr geschont und der Gewichtsverlust wird kleiner als bei der Verwendung von Chlorkalk.

4. Das Auftreten des gesundheitsschädlichen Staubes beim Lösen des Chlorkalks sowie das Anhäufen der wertlosen und lästigen Chlorkalkrückstände werden vermieden.

Herstellung der Elektrolyt-Bleichlauge. Bei der Herstellung von Bleichlauge für die Papierindustrie kommen zur Zeit die nachstehenden Systeme in Frage:

1. Kellner (Siemens & Halske A.-G., Berlin).
2. Schuckert (Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co., Nürnberg).
3. Haas & Dr. Oettel (Haas & Stahl, Aue i. S.).
4. Schoop (Dr. P. Schoop, Elektrische Bleichanlagen G. m. b. H., Solln bei München).

Abgesehen von den vielen Einzelheiten in der Anlage unterscheiden sich die Systeme wesentlich durch das Material der Elektroden [20]).

Beide Elektroden aus Platin haben Kellner und Schoop.

Beide Elektroden aus Kohle bez. Graphit haben Haas & Dr. Oettel.

Die positive Elektrode aus Platin, die negative aus Kohle Schuckert.

Der Vorgang bei der Herstellung der Elektrolytlaugen ist der folgende:

In einem Gefäß wird das Kochsalz aufgelöst und die Lösung in Klärbassins gelassen. Aus diesen fließt sie in die aus säurefestem Sandstein oder Steingut bestehende Elektrolysewanne, die durch Zwischenstücke aus Glas so geteilt ist, daß die Lauge sich in Schlangenlinie an den Elektroden vorbeibewegt. Damit die Temperatur der Lauge nicht zu hoch steigt, wird sie entweder im Elektrolyseur selbst oder in besonderen Kästen mittels von Leitungswasser durchflossenen Bleirohren gekühlt und dann weiter der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Die Bewegung der Flüssigkeit erfolgt entweder durch treppenartiges Aufstellen der Kästen oder durch Hartbleipumpen.

Die ursprüngliche Kochsalzlösung enthält etwa 150 g/l, die fertige Bleichlauge 20 bis 25 g/l wirksames Chlor. Während der Elektrolyse sucht man die Temperatur der Lauge unter 35° C zu halten.

---

[20]) Der Papierfabrikant (1906), S. 571.

Der theoretische Kraftverbrauch für 1 kg wirksamen Chlors in 100 l bei einer Salzkonzentration 200 g/l ist nach Abel[21]) = 1 KwSt., während in der Praxis 5,7 Kwh und mehr erforderlich sind. Der Nutzeffekt ist also = 22 Proz.

Für 1 kg wirksamen Chlors sollen nach der Theorie 0,82 kg Kochsalz genügen, in der Technik werden aber wenigstens 4 kg gebraucht. Es werden somit nur etwa 20 Proz. ausgenutzt.

Nach einem von Kirchner[22]) gegebenen, der Praxis entnommenen Beispiel stellen sich die Kosten der Elektrolytbleichlauge (Elektrolyseur „System Schuckert") wie folgt:

Preis des Apparates 8000 Mk. Davon fallen 4200 Mk. auf das im Apparat benutzte Platin, welches nicht abgenutzt wird und daher nicht amortisiert zu werden braucht. Die Kosten für 1600 l Bleichlauge mit 18 g/l akt. Cl = 28,8 kg Chlor sind:

4% Zinsen von 8000 Mk.	pro Tag	Mk.	1,10
10% Amortisation von 3800 Mk. . .	„ „	„	1,30
2% für Reparaturen	„ „	„	0,25
176 kg Salz (100 kg = 1,79)		„	3,15
220 KWSt. = etwa 300 PS/std. à 5 Pf. . . .		„	15,00
Löhne für 10 Std. Arbeitszeit		„	4,00
kostet		Mk.	24,80

Demnach kostet 1 l Bleichlauge rund 1,55 Pf. und 1 kg Chlor rund 83 Pf.

Da von den Gesamtkosten etwa 60 Proz. auf die Kraft fallen, so ist es ersichtlich, daß billige Kraft die Hauptbedingung für die Wirtschaftlichkeit des elektrolytischen Bleichverfahrens ist. Zugunsten der Elektrolytlauge im Vergleich zu der Chlorkalklauge spricht in vielen Fällen die größere Wirksamkeit der ersteren. Nach W. Ebert[23]) wurden bei Versuchen mit gleich starken Elektrolyt- und Chlorkalklaugen durch die Verwendung von Elektrolytlaugen gespart:

bei Grauleinen . . etwa 25% Cl bei Blauleinen . . . etwa 50% Cl
„ Baumwolle I . . . „ 50% „ „ Baumwolle II . „ 50% „

Prüfung des Chlorkalkes und der Bleichlaugen. Probeentnahme erfolgt nach Abnehmen oder Durchbohren der Faßdeckel mittels eines Probestechers, der bis zur Mitte des Fasses eingeführt wird. Die Probe wird sofort in ein dicht verschließbares Pulverglas gebracht, das bis zur Prüfung kühl und dunkel aufbewahrt werden muß.

Für die Analyse werden auf einer 1 cg anzeigenden Hornschalenwage 14,18 g (= 0,4 × 35,45) der gut durchgemischten Probe abgewogen, in einer Porzellanreibeschale mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und dann in einen Literkolben gespült. Von dem Inhalt des bis zur Marke aufgefüllten Kolbens entnimmt man, nachdem

---

21) Abel: Hypochlorite und elektrische Bleiche S. 24.
22) Kirchner: Das Papier, III D, S. 142.
23) Ebert: Der Papierfabrikant (1909), S. 34.

unmittelbar vorher der Inhalt umgeschüttelt worden ist, mittels einer Pipette 25 ccm (= 0,3545 g Chlorkalk), die, in ein Becherglas getan, nach dem Penotschen Verfahren mit alkalischer $^{1}/_{10}$ N.-Arsenitlösung titriert werden. Da der Chlorkalk selten weniger als 30 Proz. wirksamen Chlors enthält, so setzt man unter stetigem Umschütteln zunächst etwa 30 ccm der Arsenitlösung zu, bringt dann mittels eines Glasstabes einen Tropfen des Becherglasinhaltes auf ein Stück Jodkaliumstärkepapier und beobachtet die hierbei entstehende Färbung der betupften Stelle. Wenn die Farbe dunkelbraun ist, so setzt man noch $^{1}/_{2}$ ccm zu und prüft dann wieder. In dieser Weise geht man mit $^{1}/_{2}$ ccm vor, bis der Fleck blau erscheint, von da ab setzt man die Arsenlösung tropfenweise zu, bis der letzte Tropfen keine Färbung mehr hervorruft. Um eine Kontrolle zu haben und sicher zu sein, daß kein Fehler durch die wiederholte Tropfprobe entstanden ist, wird die Prüfung mit von neuem abgemessenen 25 ccm wiederholt; hierbei wird, bis auf einige $^{1}/_{10}$ ccm, auf einmal so viel Arsenlösung zugesetzt, daß nachher nur wenige Tropfen bis zum Verschwinden der Färbung nötig sind. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Arsenlösung geben unmittelbar den Gehalt wirksamen Chlors in Prozenten an.

Herstellung der $^{1}/_{10}$ N.-Arsenitlösung[24]. 4,950 g arsenige Säure werden genau abgewogen und bis zur völligen Auflösung mit etwa 10 g Natriumbicarbonat und 200 ccm Wasser gekocht, dann werden noch 10 g Bicarbonat zugesetzt und nach dem Erkalten zu einem Liter aufgefüllt.

1 ccm entspricht 0,003546 g Chlor oder 0,012685 g Jod.

Wenn reine und trockene arsenige Säure verwendet wurde, so ist die Lösung ohne weiteres richtig. Soll aber der Titer geprüft werden, so löst man eine genau abgewogene Menge (0,25 bis 0,5 g) über Jodkalium sublimierten Jods in 1 bis 2 g Jodkalium, titriert mit der zu prüfenden Arsenlösung, bis die Jodlösung nur eine ganz schwache Gelbfärbung zeigt, fügt einige Tropfen Stärkelösung zu und dann wieder Arsenlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Herstellung des Jodkaliumstärkepapiers. Etwa 1 g Stärke wird, in wenig kaltem Wasser aufgeschlemmt, zu 200 ccm kochenden Wassers gefügt und unter Umrühren einige Minuten weiter gekocht. Zu der Stärkelösung werden etwa 0,2 g Kaliumjodid gegeben und darin Streifen von Filtrierpapier getränkt. Die Streifen werden möglichst schnell unter Vermeidung von grellem Licht und schädlichen Gasen getrocknet und in dicht verschlossenen Pulvergläsern im Dunkeln aufbewahrt.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors durch Titrieren mit alkalischer Arsenlösung gründet sich auf nachstehende Umsetzung:

$$2\,Na_3AsO_3 + Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + 2\,Na_3AsO_4$$

oder

$$As_2O_3 + 4\,Cl + 5\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_3AsO_4.$$

[24]) Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. 1, S. 141.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors nach dieser Methode verdient wegen der einfachen Ausführung und der unbegrenzten Haltbarkeit der Arsenitlösung den Vorzug vor allen anderen.

Untersuchung der fertigen Chlorkalklösungen und der elektrolytischen Laugen. Wenn die Chlorkalklösungen von normalem, hochgradigem Chlorkalk und frisch hergestellt sind, so genügt es für die Praxis, den Gehalt an wirksamem Chlor mit Hilfe des Aräometers zu bestimmen; kommt es aber auf größere Genauigkeit an, so muß er durch Titrieren bestimmt werden. Zu diesem Zwecke füllt man mit destilliertem Wasser 35,5 ccm Bleichlauge (mittels Meßpipette oder besonderer Vollpipette abzumessen) zu 500 ccm auf, schüttelt gut um und nimmt für die Bestimmung, die in gleicher Weise wie bei Chlorkalk ausgeführt wird, 50 ccm. Die Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung gibt dann direkt das wirksame Chlor in g im Liter an.

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile der Chlorkalklösung ($CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$ und $Ca(OH)_2$) kommt selten in Frage, kann aber in ähnlicher Weise wie bei den elektrolytischen Laugen ausgeführt werden.

Die elektrolytischen Laugen haben nie genau die oben angenommene Zusammensetzung: $NaOCl + NaCl$, sondern enthalten, je nach den zufälligen oder absichtlich geschaffenen Bedingungen bei der Herstellung, auch geringe Mengen von Chlorat, freier unterchloriger Säure, freiem Chlor, Natriumcarbonat und Natriumhydrat. Abgesehen von etwaiger hydrolytischer Spaltung können freies Chlor und freie unterchlorige Säure nicht neben Carbonat und Hydrat, wohl aber Chlor neben unterchloriger Säure und Hypochlorit sowie Carbonat neben Hydrat enthalten sein.

Der Gesamtgehalt wirksamen Chlors — Hypochlorit, freie unterchlorige Säure und freies Chlor wird wie bei der Chlorkalklösung bestimmt. Wegen der verschiedenen Bleichwirkung, die den einzelnen Bestandteilen zukommt, sowie für die Kontrolle des elektrolytischen Vorganges, sind jedoch öfters Einzelbestimmungen von Interesse.

Nach den von Lunge[25]) angegebenen Reaktionen können die einzelnen Bestandteile in nachstehender Weise ermittelt werden:

Chlorsäure. 50 ccm der (wie bei der Chlorkalklösung angegeben) verdünnten Bleichlauge werden zu 50 ccm Ferrosulfatlösung (100 g Ferrosulfat, 100 ccm konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter) gefügt, einige Minuten unter Luftabschluß stehen gelassen und dann $^1/_4$ Stunde erhitzt, mit Ventilstopfen verschlossen und nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ N-Permanganatlösung zurücktitriert. Brauchten 50 ccm der ursprünglichen Eisenlösung z. B. m ccm Permanganat und nach dem Kochen mit der Bleichlösung n ccm, so gibt (m-n) ccm die Menge

[25]) Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. I, S. 515.

n Oxydieren des Ferrosalzes verbrauchten Chlors in g auf Bleichlauge an, d. h. das als Chlorat, Hypochlorit und in freier nthaltene wirksame Chlor. Zieht man hiervon das durch n mit Arsenlösung gefundene Chlor ab, so gibt der Rest das rat enthaltene wirksame Chlor in g pro Liter an. Unter wirk-Chlor wird bei Chloraten und Hypochloriten nicht das in diesen ungen enthaltene Chlor verstanden, sondern diejenige Menge, sie aus Chloriden oder Salzsäure unter geeigneten Bedingungen ickeln imstande sind. Da die Chlorate erst bei so großem satz in Wirkung treten, daß dieser eine zerstörende Wirkung Fasern ausüben würde, so können sie nicht praktisch aus-werden und müssen als vollständig unwirksam bei dem Bleich-etrachtet werden. Ihre Entstehung, die einen unnützen Kraft-ch bedeutet, ist daher nach Möglichkeit zu vermeiden.

chemischen Vorgänge bei der Bestimmung des Chlorats gehen nachstehenden Formeln hervor:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + 2\,Cl = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HCl;$$
$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + HOCl = Fe_2(SO_4)_3 + HCl + H_2O;$$
$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + HClO_3 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + HCl + 3\,H_2O;$$
$$10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O.$$

$^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung enthält 3,164 g $KMnO_4$ im Liter; hrer Herstellung und Titerstellung siehe Lunge: Chem.-techn. chungsmethoden.

eie unterchlorige Säure und freies Chlor. Die nung der freien unterchlorigen Säure neben gebundener läßt h Lunge auf Grund der folgenden Gleichungen vornehmen:

1. $NaOCl + 2\,KJ + H_2O = NaCl + 2\,KOH + J_2$,
2. $HOCl + 2\,KJ = KCl + KOH + J_2$.

h Entfernung des freien Jods mittels Thiosulfat wird das Alkali und unter Berücksichtigung des Gesamtgehaltes der unter-igen Säure und des etwa enthaltenen Karbonats die freie Säure et.

die Bestimmung des freien Chlors neben unterchloriger Säure

1. $HOCl + 2\,KJ = KCl + KOH + J_2$
2. $Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2$.

zu verhindern, daß das Jod auf das Alkalihydrat einwirkt, r dem KJ so viel $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zugesetzt, daß kein Alkali-ntstehen kann, und dann zurücktitriert.

eies Alkali und Alkalikarbonat. Zur Bestimmung alis wird das wirksame Chlor durch Zusatz von reinem, neu-Wasserstoffsuperoxyd zerstört

$$(NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2).$$

In einem Teil der von dem Hypochlorit befreiten Lösung wird dann das Gesamtalkali durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Säure und Methylorange bestimmt, in einem zweiten Teil die Kohlensäure mit neutraler Bariumchloridlösung ausgefällt und in dem Filtrat das freie Alkali mit Phenolphthalein als Indikator titriert.

Chlorid-Chlor wird in der mit Arsenlösung titrierten Probe zusammen mit dem Hypochlorit-Chlor durch Titrieren mit neutraler Silbernitratlösung bestimmt. Vor dem Titrieren muß das von der Arsenlösung stammende Alkali mittels Salpetersäure zum größten Teil abgestumpft werden (etwas Alkali schadet nicht, wohl aber Säureüberschuß). Ein besonderer Indikator ist nicht nötig, weil die Entstehung des rotbraunen Silberarsenats den Punkt angibt, wann das Chlor vollständig ausgefällt ist. Der so mit Silberlösung bestimmte Gehalt gibt, nach Abzug des vorher ermittelten Hypochloritchlors, das ursprünglich in der Lösung enthaltene Chloridchlor.

Die chemischen Vorgänge beim Bleichen des Fasermaterials. Die Hypochlorite, welche die wirksamen Bestandteile sowohl der Chlorkalklösung wie auch der elektrolytischen Bleichlaugen bilden, sind, weil die unterchlorige Säure eine äußerst schwache Säure ist, zum Teil hydrolytisch gespalten. Die abgespaltene Säure zerfällt freiwillig in die beständigeren Verbindungen, Salzsäure und Sauerstoff ($HOCl = HCl + O$); durch Vereinigung der gebildeten Salzsäure mit dem freigewordenen Alkali und Entweichen oder Verbrauchen des Sauerstoffs tritt wieder hydrolytisches Gleichgewicht ein, so daß die Zersetzung mit einer der abnehmenden Hypochloritkonzentration entsprechenden Geschwindigkeit dauernd fortschreiten kann.

Auf das Freiwerden des Sauerstoffs und seine Einwirkung im Entstehungsaugenblick (status nascens) auf die zu zerstörenden Körper beruht die Bleichwirkung.

Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Sauerstoff (O_2), welcher gar kein Bleichvermögen hat, besitzt der aus seinen Verbindungen entwickelte, sobald er bei seiner Entstehung unmittelbar einwirken kann, eine sehr stark bleichende und zerstörende Wirkung. Aus welchen Verbindungen der Sauerstoff hierbei entwickelt wird, ob aus Permanganat, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder Hypochlorit, ist im allgemeinen gleichgültig. Da der aktive (bei seiner Entstehung wirkende) Sauerstoff nicht nur die Farben und Verunreinigungen, sondern auch alle anderen organischen Verbindungen zerstört, so ist es für die praktische Durchführbarkeit des Bleichprozesses eine Hauptbedingung, daß die zu entfernenden Körper von dem Bleichmittel schneller zerstört werden als die Fasern selbst. In der Tat ist nun die Zellulose, aus der alle hier in Frage kommenden Fasern bestehen, sehr widerstandsfähig, und zwar nicht nur gegen Chlor und Sauerstoff, sondern auch gegen Säuren und Alkalien. Es ist deshalb in den meisten Fällen möglich, den Stoff weiß zu bleichen, ohne daß die Festigkeit des Fasermaterials erheblich leidet.

Bei der praktischen Ausführung des Bleichens sucht man einen vollkommen weißen und festen Stoff unter Aufwand von möglichst wenig Chlor und Zeit zu erhalten. Die Faktoren, durch welche man auf den Verlauf des Bleichprozesses einwirken kann, sind Konzentration und Art der Bleichlaugen, sowie Bewegung, Temperatur und Reaktion des Bleichgutes.

K o n z e n t r a t i o n. Für die schnelle Ausführung des Bleichprozesses ist es bis zu einem gewissen Grade vorteilhaft, die Bleichflüssigkeit konzentriert zu verwenden. Nimmt man z. B. den Stoffeintrag in einem gegebenen Falle als 10proz. an, d. h.: auf 10 Teile trocken gedachten Fasermaterials kommen 90 Teile Wasser, und ferner, daß zum Bleichen 5 Proz. (vom Gewicht der trockenen Fasern) aktiven Chlors, entsprechend 15 Proz. Chlorkalk ($33^1/_3$proz.), nötig sind, so kommen auf 90 Teile Wasser 0,5 Teile Chlor oder auf 100 Teile Wasser 0,55 Chlor. Die erreichbare Maximalkonzentration ist somit von der Stoffdichte und der in jedem Falle zum Bleichen nötigen Chlormenge abhängig. Da im Holländer die Stoffdichte nicht wesentlich über 10 Proz. getrieben werden kann und der Chlorverbrauch sich zwischen 2 und 30 Proz. Chlorkalk bewegt, so dürften als Grenzwerte für die Chlorkonzentration in der Holländerflüssigkeit etwa 0,05 und 1,0 Proz. wirksames Chlor anzunehmen sein. Um das Bleichen zu beschleunigen, hat man den Stoff mit einem Überschuß von Chlor versetzt und dann die noch wirksames Chlor enthaltende Abtropfflüssigkeit zum Bleichen oder Vorbleichen von anderem Stoff zu verwenden versucht. So weit bekannt ist, haben diese Versuche nur für besondere Zwecke und unter besonderen Bedingungen Erfolg gehabt.

A r t d e r B l e i c h l a u g e. In Frage kommen: Chlorkalklösung, aus gewöhnlichem Chlorkalk hergestellt, sog. flüssiger Chlorkalk, durch Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Chlor in Kalkmilch oder Elektrolyse von Calciumchlorid hergestellt und elektrolytisch hergestellte Natriumhypochloritlösung.

Bei gleichem Gehalt an wirksamem Chlor (bestimmt durch Titration mit Arsenlösung) sollen die elektrolytisch hergestellten Lösungen wirksamer sein oder wenigstens ihre Wirkung schneller ausüben als die gewöhnliche Chlorkalklösung. Zum Teil dürfte die langsamere Wirkung der letzteren darauf beruhen, daß sie erhebliche Mengen Calciumhydrat enthält, die die Bleichtätigkeit verzögern, zum Teil müssen aber andere, noch nicht erforschte Ursachen den Unterschied in der Bleichgeschwindigkeit bedingen. Wäre nämlich das Calciumhydrat allein der Grund, so müßte durch einen Zusatz von Säure der Unterschied aufgehoben werden können; dies soll jedoch nicht der Fall sein. Vor den kalkhaltigen Bleichlaugen hat die Natriumhypochloritlösung den Vorzug, daß sie nicht die Ausscheidung von unlöslichen Verunreinigungen veranlassen kann. Da die Bleichlaugen bei gleichem Gehalt bleichenden Chlors verschiedene Mengen indifferente Salze ($NaCl$, $CaCl_2$) enthalten, so könnte die verschiedene

Wirksamkeit möglicherweise hierauf zurückzuführen sein. Für elektrolytische Bleichlauge hat Schwalbe[26]) nachgewiesen, daß eine größere Menge Kochsalz die Bleichwirkung verlangsamt. Über die Wirkung von Calciumchlorid und Calciumchlorat, deren Menge in alten Lösungen ziemlich beträchtlich sein kann, sind keine Versuche bekannt. In der Praxis wird von einigen behauptet, daß es bei gleichem Gehalt wirksamen Chlors gleichgültig sei, ob die Chlorkalklösung frisch oder alt sei, andere wollen dagegen wahrgenommen haben, daß die alten Lösungen viel weniger wirksam sind.

Bewegung des Stoffes. Durch die Bewegung des Stoffes im Bleichholländer kommt die Bleichflüssigkeit mit der Luft in Berührung, deren Kohlensäure (die Luft enthält durchschnittlich 0,03 Proz.) zunächst von dem freien Alkali aufgenommen wird. Später macht sich die unterchlorige Säure aus dem Hypochlorit frei und beschleunigt hierdurch den Bleichprozeß.

Nicht bewiesen, aber wahrscheinlich ist es, daß durch den Bleichprozeß selbst Kohlensäure oder andere Säuren gebildet werden, die ihrerseits unterchlorige Säure frei machen und dadurch das Bleichen weiter fördern. Die gelegentlich bei Chlorkalklösung gemachte Beobachtung, daß der Bleichprozeß, wenn der Stoff bei gleichbleibender Temperatur ruhig steht und folglich nicht der Einwirkung von Kohlensäure und Luft in nennenswertem Grade ausgesetzt wird, nicht gleichmäßig fortschreitet, sondern erst nach längerem langsamen Fortgang plötzlich unter Entwicklung von Chlorgeruch schnell einsetzt, deutet auf innere Vorgänge rein chemischer oder katalytischer Art.

Während des Bleichprozesses entweicht ein Teil des wirksamen Chlors als unterchlorige Säure in die Luft. Da dieses Entweichen durch die dauernde Bewegung des Stoffes vermehrt wird, so wird der Holländer öfters eine Weile angehalten, sobald der Geruch sich zu deutlich bemerkbar macht; hierdurch spart man, ohne daß die Bleichdauer merkbar verlängert wird, sowohl Kraft wie Chlor.

Temperatur der Bleichflüssigkeit. Durch Erhöhung der Temperatur des Bleichgutes kürzt man die Bleichdauer wesentlich ab, erhält einen weißeren Stoff und nutzt, besonders wenn die Wärme erst gegen Ende des Bleichprozesses zugeführt wird, das Chlor besser aus; wird aber schon von Anfang die Temperatur hoch gehalten, so kann man durch die Umwandlung von Hypochlorit in unwirksames Chlorat erhebliche Verluste an Chlor erleiden. Da ferner mit der Höhe der Temperatur die Gefahr des Überbleichens und der Beschädigung der Faser zunimmt, so sucht man erhebliche Temperatursteigerungen zu vermeiden. Wegen der ungleichen Widerstandsfähigkeit der in Frage kommenden Fasermaterialien läßt sich keine allgemein gültige Höchstgrenze für die Temperatur annehmen. Als für alle Stoffe zu-

[26]) Schwalbe: Zeitschrift f. angew. Chemie (1908), S. 1842.

setzung ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$). Mit Chlor und Säure setzt es sich in nachstehender Weise um:

$$1.\ Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 2\,NaCl + 6\,HCl,$$
$$2.\ Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + SO_2 + S.$$

Aus den Gleichungen geht hervor, daß das Thiosulfat wohl zum Entfernen des freien Chlors geeignet ist, aber dafür entstehen erhebliche Mengen freier Säure sowie freier Schwefel.

Sulfit wirkt auf Chlor nach der Gleichung:

$$Na_2SO_3 + 2\,Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Ammoniak beseitigt sowohl freies Chlor wie freie Säure:

$$1.\ 2\,AmOH + 2\,Cl = AmOCl + AmCl + H_2O,\ \text{(in starker Verdünnung)}$$
$$AmOCl = AmCl + O$$

und
$$2.\ AmOH + HCl = AmCl + H_2O.$$

Für Papiere, an die große Ansprüche in bezug auf Reinheit gestellt werden (z. B. für photographische und ähnliche Zwecke) wird zweckmäßig Ammoniak zum Entfernen des Chlors und der freien Säure verwendet.

Dauer des Bleichprozesses. Durch Säurezusatz, erhöhte Temperatur und Wahl von geeigneten Bleichlaugen läßt sich die zum vollständigen Bleichen nötige Zeit nur bis zu einer gewissen Grenze herunterbringen. Diese Grenze ist durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher die Bleichflüssigkeit durch die Faserwände diffundiert und wird, da die Temperatur und Konzentration, von denen die Diffusionsgeschwindigkeit abhängig ist, aus Rücksicht auf die Erhaltung der Faserfestigkeit nicht beliebig gesteigert werden können, sehr bald erreicht sein. In der Praxis wechselt die Bleichzeit je nach Art und Zustand des zu bleichenden Materials von 4 bis 10 Stunden.

Für die bei den elektrolytischen Laugen zwischen Bleichgeschwindigkeit, Temperatur, Säuregrad usw. geltenden Beziehungen haben J. Nußbaum und W. Ebert[28]) auf Grund zahlreicher Versuche nachstehende Leitsätze aufgestellt, die zum Teil auch auf Chlorkalklösungen übertragbar sein dürften:

1. Die Bleichgeschwindigkeit ist in alkalischer Lösung sehr gering und steigt in saurer Lösung proportional dem Quadrate der Azidität der Bleichlauge. (Unter Azidität ist der Gehalt an freier unterchloriger Säure zu verstehen.)
2. Die Bleichgeschwindigkeit steigt auf das Doppelte für jede Temperaturerhöhung von ca. 7° C.
3. Zwischen gewissen, verhältnismäßig weiten Grenzen ist die Bleichwirkung bei sonst gleichen Verhältnissen unabhängig von der Hypochloritkonzentration.

---

[28]) Nußbaum und W. Ebert: Der Papierfabrikant (1907), S. 1342 und 1566.

4. Bei gleichem Chlorverbrauch sind die bei höherer Temperatur gebleichten Proben die weißeren.
5. Je stärker sauer die Bleichlauge ist, desto größer ist die zur Erzielung gleicher Weiße erforderliche Chlormenge.
6. Je stärker sauer die Bleichlauge ist, desto mehr wird unter sonst gleichen Umständen die Faser angegriffen und desto größer ist daher auch der Faserverlust beim Bleichen.
7. Das Vergilben tritt um so leichter auf, je kälter die Bleichlauge ist und in je weniger saurer bzw. in je stärker alkalischer Lösung gebleicht wird.

Prüfung der gebleichten Fasern. Beim Bleichen kann das Fasermaterial leicht so stark angegriffen werden, daß die technische Verwendbarkeit bedeutend verringert wird, ohne daß es sich äußerlich am Stoff bemerkbar macht. Es handelt sich hierbei meistens um eine Überführung der Zellulose in Hydro- oder Oxyzellulosen, die den Stoff brüchig und empfindlich gegen die Einwirkung von erhöhter Temperatur macht. Für die Praxis wäre es deshalb von großer Bedeutung, Mittel und Wege zu finden, den Zustand der Faser in einfacher Weise feststellen zu können.

Schwalbe[29]) beurteilt den Zustand nach dem Vermögen der Stoffe, alkalische Kupferlösung zu reduzieren; je mehr angegriffen ein Stoff ist, desto mehr Kupfer vermag er zu reduzieren. Die Menge Kupfer in Gramm, die von 100 g trockenen Stoffes reduziert wird, wird als Kupferzahl bezeichnet und bildet das Maß für das Reduktionsvermögen.

Vieweg[30]) schlägt vor, zu bestimmen, wieviel Alkali beim Kochen des Stoffes mit Lauge gebunden wird. Zur Ausführung des Versuches werden 3,2 g Stoff mit 50 ccm Wasser und 50 ccm halbnormale Natronlauge $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann unter Benutzung von Phenolphthalein zurücktitriert. Die zur Neutralisation von 100 g Stoff verbrauchte Anzahl Gramm NaOH wird Säurezahl genannt. Je höher diese Zahl ausfällt, desto mehr angegriffen ist der Stoff.

Da beide Verfahren noch neu sind, so liegen bis jetzt nicht genügend Versuchswerte vor, aus denen man einen Schluß auf die für normal gebleichten Stoff zulässigen Werte ziehen könnte.

Stoffkästen (Entwässerungs- oder Bleichkästen). Die gebleichten Halbstoffe werden von den Bleichholländern entweder vollständig fertiggebleicht und reingewaschen oder auch ungewaschen in die Stoffkästen gelassen. In letzterem Falle rechnet man damit, daß die nicht völlig erschöpfte Bleichflüssigkeit ein Nachbleichen des Stoffes

---

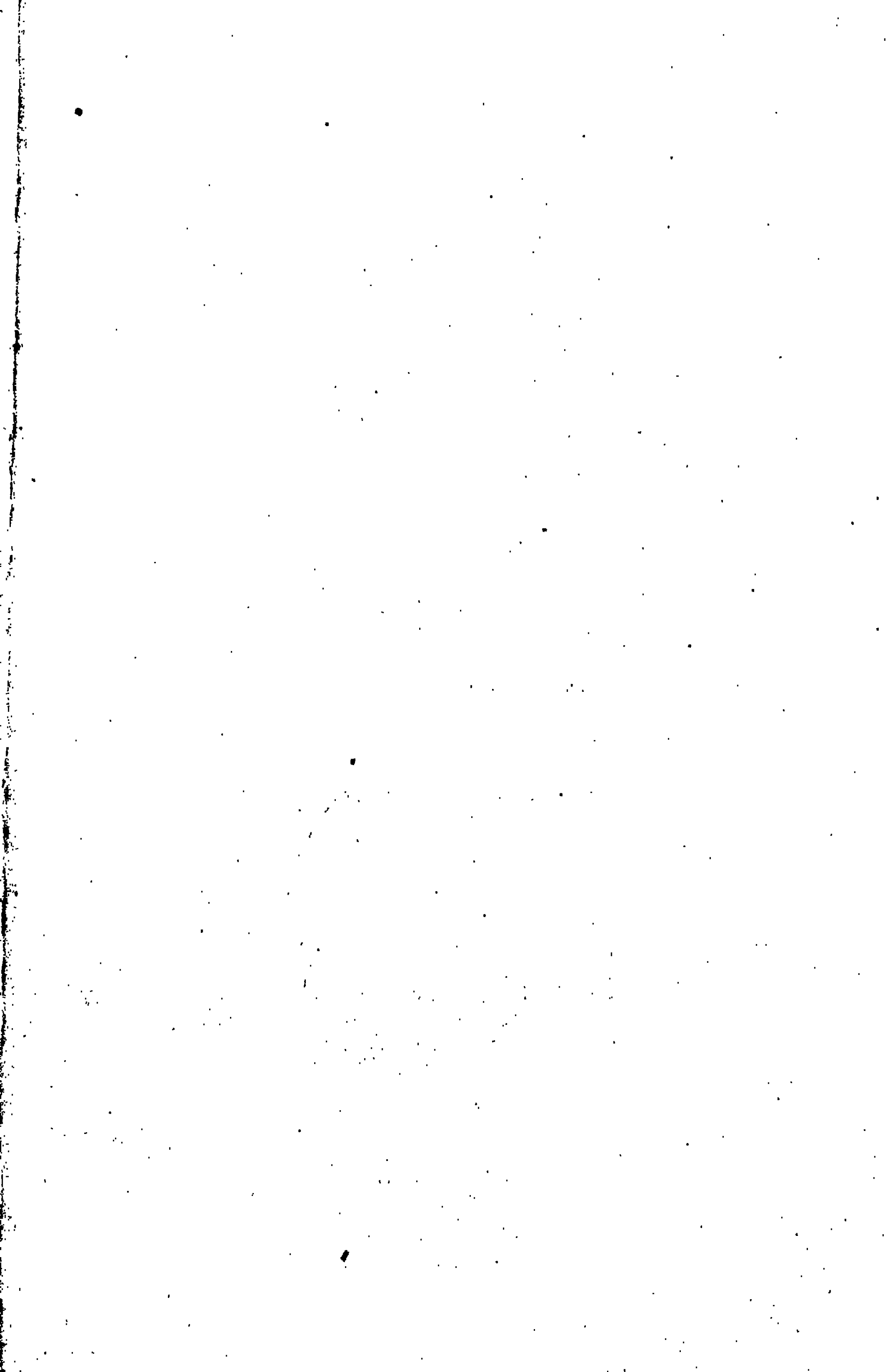
[29]) Schwalbe: Zeitschrift für angew. Chemie (1907), S. 2166.
[30]) Vieweg: Bericht der Hauptversammlung 1908 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, S. 148.

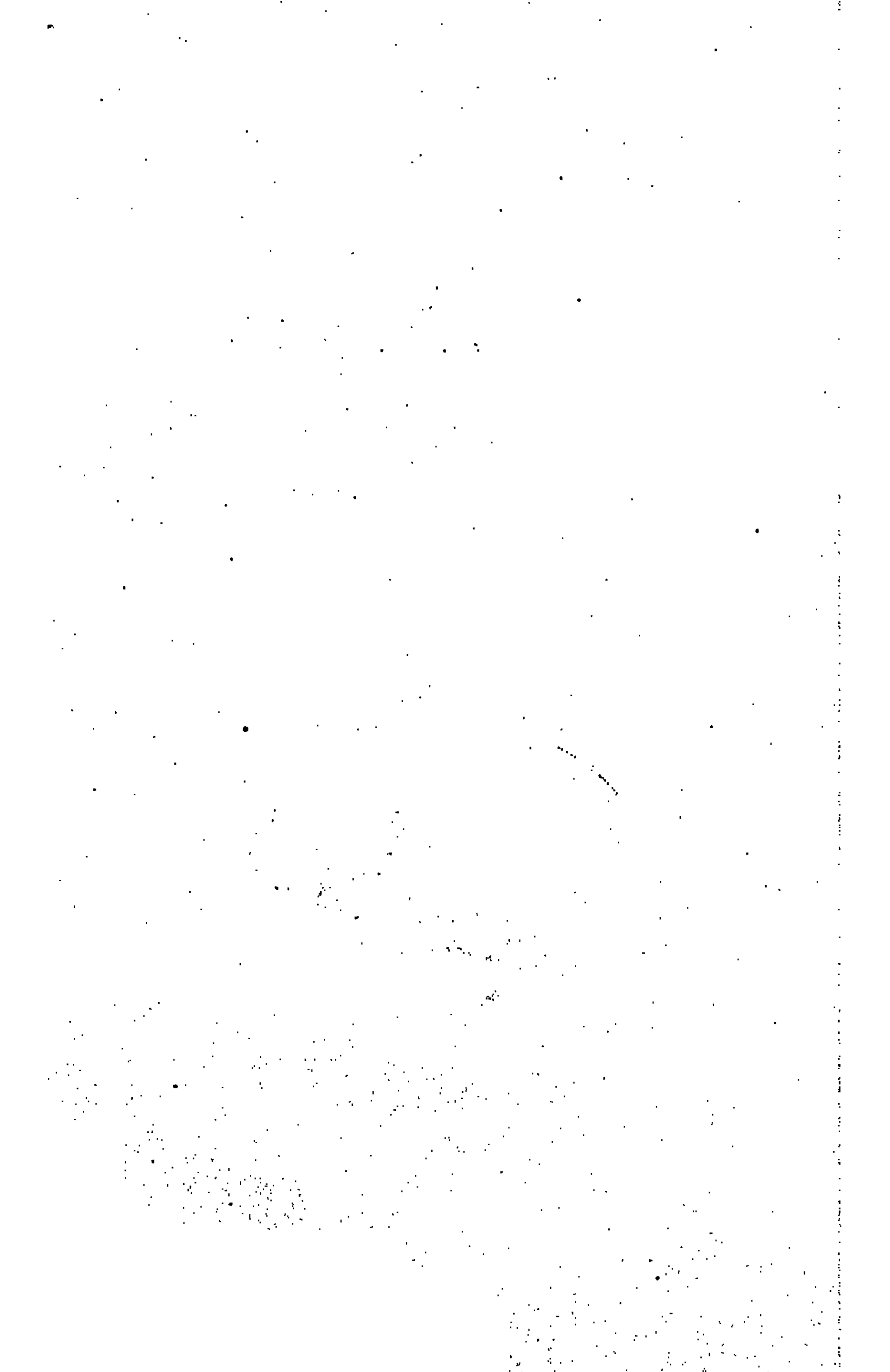
bewirken soll. Die Stoffkästen sind gemauerte, mit Zementputz oder Steingutplatten versehene Kammern, deren Böden mit Siebplatten belegt sind. Durch den am Boden des Kastens, unter den Siebplatten gelegenen Abflußkanal, der durch einen Gummi- oder Holzstopfen geschlossen werden kann, wird die Bleichflüssigkeit nach genügender Einwirkung abgelassen. Für jede Halbstoffsorte sind oft mehrere solche Kästen vorhanden, weil sie dem Fabrikanten gleichzeitig als Lagerräume dienen und ihm ermöglichen, eilige Bestellungen zu erledigen, ohne erst auf die tagelang dauernde Erzeugung des gebleichten Halbstoffes zu warten. In den meistens in staubfreien und kühlen Kellerräumen gelegenen Kästen bleibt der Stoff ohne zu verderben oft Wochen und Monate, ehe er zu Ganzstoff und Papier verarbeitet wird.

G a n z s t o f f (Ganzzeug, Feinzeug). In dem Halbstoff sind die Fasern teilweise noch sehr lang und in Bündeln oder gar zu Fäden vereinigt und müssen daher eine weitergehende Zerkleinerung erleiden, ehe sie zur Herstellung des Papiers geeignet werden. In welcher Weise und bis zu welchem Grade die Zerkleinerung erfolgen muß, hängt von den Eigenschaften ab, die das herzustellende Papier haben soll. Die Eigenschaften, die hierbei vorzugsweise in Frage kommen können, sind Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung, Dichte (Raumgewicht, Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten), Durchsicht und Beschaffenheit der Oberfläche. Durch geeignetes Zerkleinern des Fasermaterials läßt sich bis zu einem gewissen, von der Art der Faser abhängigen Grade, nach Belieben die eine oder andere dieser Eigenschaften steigern, jedoch meistens nur auf Kosten der anderen.

Beim Mahlen des Stoffes im Holländer werden die Fasern durch das Schneiden, Schaben und Quetschen der Messer sowohl gekürzt, wie auch der Länge nach gespalten und in kleine Fäserchen (Fibrillen) zerteilt, und zwar wird in der Regel die Zerteilung so weit getrieben, daß in dem fertigen Papier die einzelnen Fasern nicht mehr mit bloßem Auge wahrgenommen werden können. Je nachdem die Zerteilung vorwiegend in einem Kürzen oder einem Teilen der Fasern der Länge nach besteht, wird der Stoff für den einen oder anderen Verwendungszweck mehr geeignet. Die nur gekürzte Faser läßt sich wegen ihrer Dicke und Starrheit nicht gut verfilzen und liefert deshalb ein lockeres, wenig festes Papier. Die auch in der Längsrichtung geteilten Fasern lassen sich dagegen leicht zu einem dichten festen Papier verfilzen.

M a h l u n g s z u s t a n d. Der Papiermacher bezeichnet den Stoff, dessen Fasern beim Mahlen vorzugsweise nur abgeschnitten und gekürzt worden sind, als r ö s c h und den aus gequetschten und vorzugsweise aus der Länge nach geteilten Fasern bestehenden, als s c h m i e r i g. Der Mahlungszustand ist in geringerem Grade von den absoluten Längen und Querschnitten abhängig, als von dem Ver-





hältnis von Länge und Querschnitt $\frac{l}{q}$. Je größer dieses Verhältnis ist, desto besser wird der Stoff im allgemeinen sein. Der bis zum äußersten Grad von Längsteilung gemahlene Stoff wird oft schleimig genannt. Wird die Zerteilung vorwiegend durch Kürzung ohne entsprechende Längsteilung zu weit getrieben, so entsteht totgemahlener Stoff.

Die Beschaffenheit der zerkleinerten Fasern ist jedoch nicht nur von der Regelung des Mahlprozesses, sondern auch von der Faserart und dem Zustand der Fasern beim Anfang des Mahlens abhängig. Die einzelnen Fasern (Elementarfasern) bestehen nämlich nicht aus einer einheitlichen, strukturlosen Masse, sondern sind aus der Längsachse mehr oder weniger parallel verlaufenden Schichten und feinen Fäserchen (Fibrillen) aufgebaut, die sich durch mechanische Behandlung voneinander trennen lassen. Bei den verschiedenen Faserarten sind nun diese Schichten und Fibrillen nicht gleich ausgeprägt und daher ist auch die Fähigkeit, sich spalten zu lassen, verschieden. Zu den leicht spaltbaren Faserarten gehören z. B. Ramie-, Hanf-, Leinen-(Flachs-) und Adansonia-Fasern, erheblich schwerer spaltbar sind Jute-, Manila-, Holzzellstoff- und Baumwoll-Fasern, fast unspaltbar sind Esparto- und Strohzellstoff-Fasern. Diese Einteilung gilt für gut erhaltene, unverholzte oder nur ganz schwach verholzte Fasern, sind aber die Fasern durch starke chemische Eingriffe (Alkali, Chlor usw.) geschwächt, so nimmt die Möglichkeit, die Fasern zwecks Herstellung eines schmierigen Stoffes der Länge nach zu spalten, bei den verschiedenen Faserarten ungleich schnell ab.

Beurteilung des Mahlungszustandes. Für die Herstellung eines Papiers nach Muster und für das Verfolgen der Holländerarbeit liefert das mikroskopische Bild der Fasern einen wertvollen Anhalt. Mit etwas Übung in der Beurteilung der mikroskopischen Bilder kann man nicht nur die Art der in einem Papier enthaltenen Fasern, sondern auch deren Mahlungszustand erkennen und oft auch auf die Art der verwendeten Lumpen schließen. Auf der Tafel sind Beispiele charakteristischer Faserzustände, wie sie das Mikroskop bei 25facher Vergrößerung zeigt, photographisch wiedergegeben. Fig. 1 ist rösch und lang gemahlene Baumwolle, Fig. 2 zeigt dieselbe Baumwolle rösch und kurz gemahlen, Fig. 3 ist lang und schmierig, Fig. 4 kurz und schmierig gemahlene Baumwolle, Fig. 5 zeigt einen Stoff, dessen Mahlungszustand nach keiner der angeführten Richtungen ausgeprägt ist[31]).

[31]) Prof. Herzberg hat in seinem Werk: Papierprüfung, 3. Aufl., S. 118 ff. eingehend und unter Beigabe zahlreicher Abbildungen die Bedeutung der richtigen Beurteilung des Mahlungszustandes geschildert und Vorschläge für das einheitliche Vorgehen bei der Beurteilung gemacht.

Einen in der Handhabung einfachen Apparat, mit dem man den Zustand eines Stoffes zahlenmäßig feststellen kann, hat Dr. Paul Klemm [32]) geschaffen.

Der Apparat, Sedimentierungsprüfer (Abb. 16) genannt, welcher von Louis Schopper in Leipzig gebaut wird, besteht aus einem in Kubikzentimeter geteilten Glaszylinder, dessen eines Ende mit Siebboden und Verschlußklappe, das andere mit abnehmbarem und mit Lufteinlaßhahn ausgerüstetem Deckel versehen ist. Der Zylinder ist drehbar an einem Gestell befestigt. Für die Ausführung des Versuches wird eine bestimmte Menge Stoff (gewöhnlich 2 g) zu Brei aufgelöst in den Zylinder getan, mit Wasser bis zur höchsten Marke (200 ccm) aufgefüllt, der Deckel aufgesetzt und der Zylinder gedreht, bis der Stoffinhalt gleichmäßig erscheint. Der Zylinder wird nun mit dem Siebende nach unten senkrecht festgestellt, der Hahn auf dem Deckel geöffnet und die Verschlußklappe unter dem Sieb heruntergelassen. Die Fasern werden von dem Sieb zurückgehalten und nehmen, nachdem das Wasser abgeflossen ist, einen für den Zustand der Fasern charakteristischen, an der Teilung des Zylinders ablesbaren Raum (Absitzraum) ein. Je röscher der Stoff ist, desto größer ist der Absitzraum.

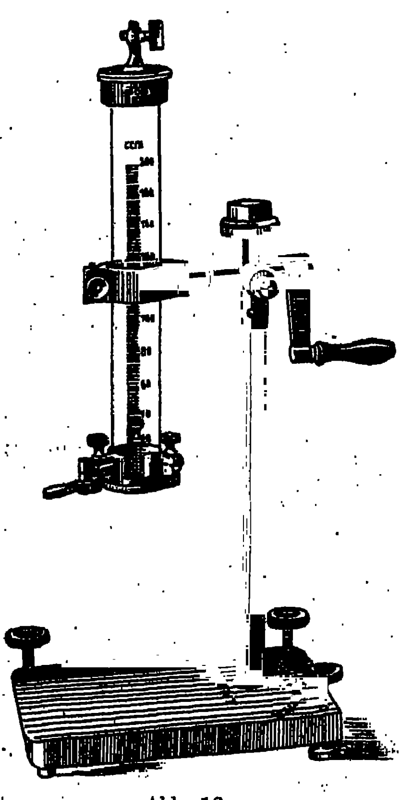


Abb. 16
Sedimentierungsprüfer.

Mahlungsgradprüfer nach Schopper-Riegler. Nach Angaben von Riegler hat Schopper einen für die Praxis zur Überwachung der Holländerarbeit und Beurteilung von dem Verhalten des Stoffes auf dem Siebe sehr wertvollen, in der Handhabung einfachen und schnell Ergebnisse liefernden Apparat gebaut. Er besteht aus einer Füllkammer *a* (Abb. 17) mit einem Dichtungskegel *v*. Der Boden der Kammer wird durch ein feinmaschiges Metallsieb gebildet. Unter der Füllkammer ist die konische Scheidekammer *c*, die mit zwei

[32]) Klemm: Wochenblatt für Papierfabrikation (1907), Nr. 47 und 49.

ıungen (*d* und *r*) von verschiedener Weite versehen ist.
:nesser der kleinen Öffnung (*d*) und die Lage der Öffnungen
sind so gewählt, daß das Wasser, solange es mit einer
·eschwindigkeit als $^1/_4$ l in der Minute durch das Sieb läuft,
so durch die große Öffnung abfließt, aber wenn die Ge-
:eit geringer wird,
die kleine. Das
s den beiden Öff-
rd getrennt in 2
rn aufgefangen.
Ausführung des
wird mittels eines
ßes, dessen Größe
der Dichte des
ges richtet, etwa
ıgedachten Stoffes
Holländer entnom-
inen Meßzylinder
auf 1 l aufgefüllt.
llichem Umschüt-
der Stoff in die
ır gegossen und
ıngskegel schnell
ıben. Bei röschem
ßt das Wasser
:ch das Sieb und
ich vorzugsweise
/, bei schmierigem
sam in Gefäß *f*.
ıs Wasser durch
r zu fließen auf-
:, ist der Versuch
nd man braucht
tand des Wassers
ıter diesem Rohr
Zylinder abzule-
'eilung des Zylin-
len Mahlungsgrad in Zahlen von 1 bis 100 an. Die röschen
l durch niedrige, die schmierigen durch hohe Zahlenwerte
:hnet. Der ganze Versuch dauert nur etwa 5 Minuten.

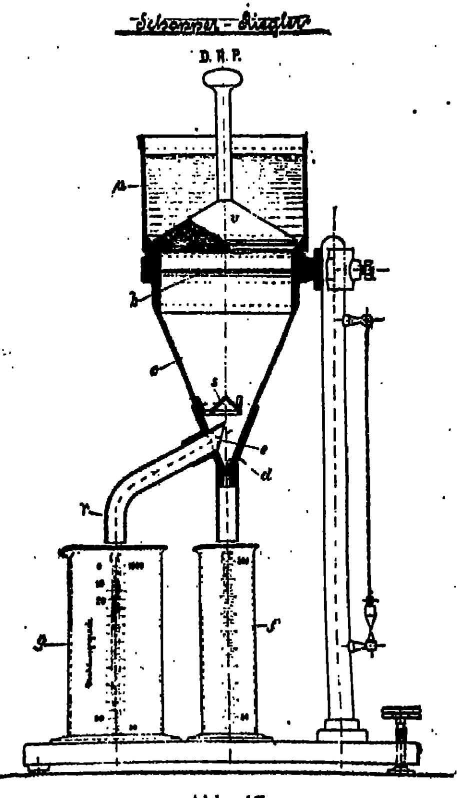


Abb. 17
Mahlungsgradprüfer.

/erwandlung des Halbstoffes und der Ersatzstoffe in Ganz-
.en für feine Papiere meistens der gewöhnliche Holländer
für Druck- und andere Massenerzeugnisse vielfach andere
:htungen verwendet.

Ergebnis der Holländerarbeit ist von dem Druck abhängig,
Stoff beim Durchgang zwischen Walze und Grundwerk aus-

gesetzt wird, ferner von Stoffdichte, Zustand der Fasern beim Eintragen, Stoffbewegung, Umfangsgeschwindigkeit der Walze, Schärfe der Messer und Dauer des Mahlvorganges.

Als allgemein anerkannte Grundsätze beim Mahlen mögen die folgenden angeführt werden: Röscher Stoff verlangt großen Walzendruck, scharfe Messer und geringe Stoffdichte. Schmieriger Stoff da-

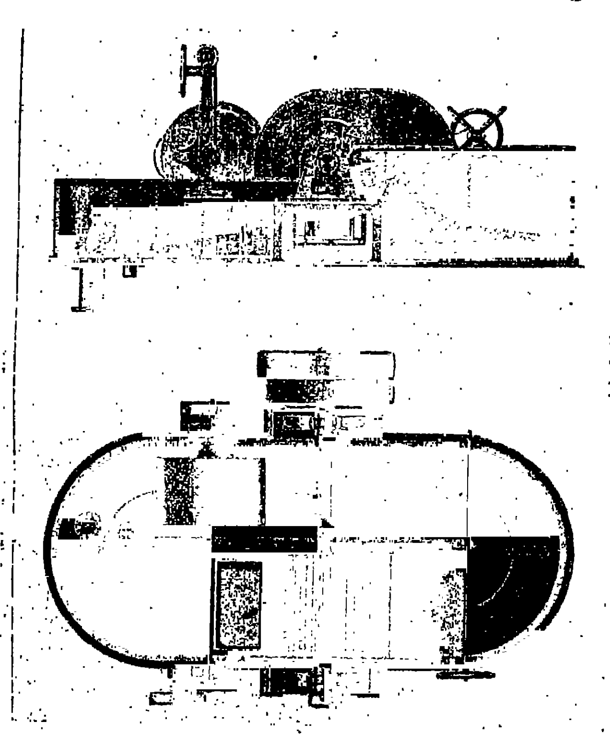


Abb. 18
Ganzstoffholländer.

gegen schwachen, allmählich gesteigerten Druck, dicken Eintrag und stumpfe Messer.

Von der Dauer des Mahlens hängt es ab, ob der Stoff lang oder kurz wird.

Abmessungen des Ganzstoffholländers. Das Fassungsvermögen beträgt 100 bis 300 kg trocken gedachten Stoffes, entsprechend einem Rauminhalt von 2 bis 6 cbm. Für 100 kg Eintrag beträgt die Länge des Holländers etwa 3 m, die Breite 1,5 m und die Höhe 0,6 m.

Der Kraftbedarf richtet sich nach der Art des zu mahlenden Stoffes, Mahldauer, Schärfe der Messer und Größe der Holländer (große

brauchen relativ weniger Kraft). Beim Mahlen von Lumpen brauchte ein Holländer 115 kg Eintrag 16 PS.

Von den zahlreichen Abarten des Holländers zeichnet sich der Umpherstonsche dadurch aus, daß der Stoffumlauf in vertikaler Richtung erfolgt (Abb. 19).

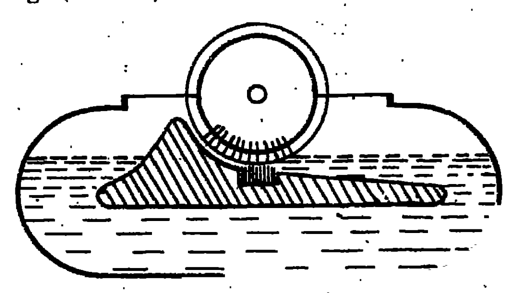


Abb. 19
Umpherston-Holländer.

Eine andere Abart ist der Hoytsche Untergrundholländer, dessen Walze den Stoff über sich nach rückwärts schleudert (Abb. 20). Da das Grundwerk an der tiefsten Stelle des Troges sitzt, so kann er mit sehr geringer Füllung und mit dickem Eintrag arbeiten. Zu den Hauptvorzügen dieser Art Holländer gehört der geringe Raumbedarf.

Abb. 20
Hoytscher Untergrundholländer.
a) mit kleiner Füllung.
b) mit vollem Eintrag.

Zerkleinerungsapparate in gänzlich vom Holländer abweichender Bauart sind die Scheibenholländer (von Kingsland, Kirchner, Schmidt u. a.), Kegelmühlen (von Jordan, Marshall u. a.) und die Zentrifugalstoffmühlen, wegen deren Bauart auf Spezialwerke über die Papierfabrikation verwiesen werden muß.

Zu den wichtigen und allgemein verwendeten Zerkleinerungsapparaten gehören die Kollergänge und Knetapparate.

Der Kollergang (Abb. 21) besteht aus einem Bodenstein und zwei Läufer- oder Kollersteinen, die um eine gemeinsame, senkrechte Welle auf dem Bodenstein rollen. Das auf dem Bodenstein liegende, angefeuchtete Mahlgut wird von den Läufern gequetscht und zerrieben.

In den Knetapparaten werden die Fasern nur durch Kneten und Drücken gegeneinander gelockert und getrennt.

Die Kollergänge und Knetapparate werden vorzugsweise zum Auf- schließen und Vorbereiten von Papierabfällen und Altpapier für den Holländer verwendet.

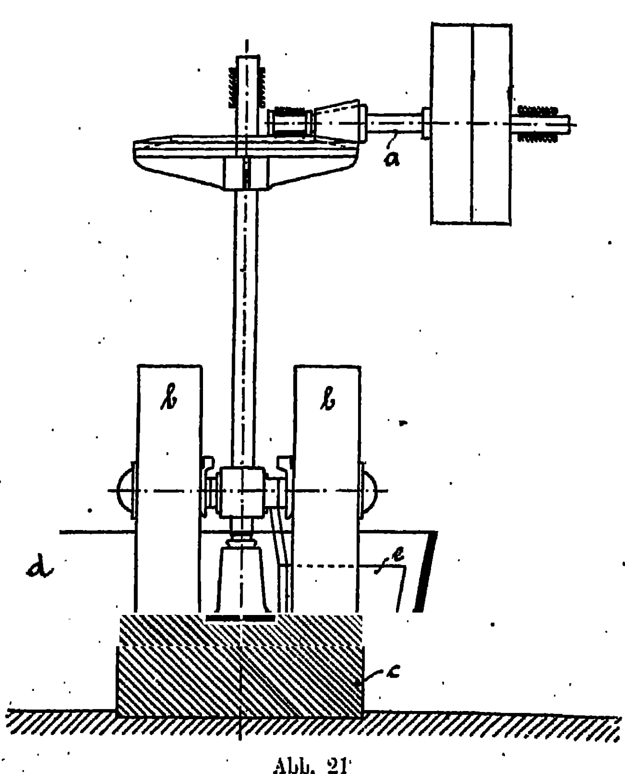


Abb. 21
Kollergang.
a) Antrieb. b) Läufersteine. c) Bodenstein. d) Trog. e) Streichblech.

b) Holzschliff (Holzstoff).

Der Holzstoff entsteht durch rein mechanisches Zerkleinern des Holzes und enthält deshalb, bis auf geringe Mengen der in Wasser leicht löslichen Bestandteile, genau dieselben Bestandteile wie das Holz selbst, mit dem er auch in bezug auf sein Verhalten zu Licht und Luft übereinstimmt. Beide werden nach kürzerer oder längerer Zeit spröde und nehmen eine gelbbraune Farbe an.

Geschichte: Der erste, der die Idee hatte, Holz zur Herstellung von Papier zu benutzen, war wohl Pastor Schäffer in Regensburg. In seinem 1765 erschienenen Werke: „Sämtliche Papierversuche" sind die Ergebnisse seiner Forschungen auf diesem Gebiete beschrieben und durch Muster belegt, die zum Teil

noch heute gut erhalten sind. Als der eigentliche Erfinder des Holzstoffes muß jedoch F. G. Keller in Hainichen in Sachsen betrachtet werden, der zuerst Holz auf dem Schleifstein zerkleinerte und in brauchbaren Papierstoff verwandelte. Der Maschinenfabrikant Völter in Heidenheim in Württemberg, der die Erfindung von Keller übernahm, vervollkommnete das Verfahren und erhielt 1846 Patente in mehreren Staaten. Die Erzeugung des Holzschliffes verbreitete sich sehr schnell, besonders in den Gegenden, die an Holz und Wasserkraft reich sind. 1892 hatte Deutschland nicht weniger als 530 Holzschleifereien.

Bei der Herstellung des Holzschliffes sind folgende Stufen zu unterscheiden: 1. Putzen oder Reinigen des Holzes, 2. Schleifen, 3. Sortieren des Schliffes, 4. Feinmahlen oder Raffinieren des Schliffes, 5. Entwässern und Trocknen bzw. Naßaufbewahren des Schliffes.

1. Die Holzputzerei.

Das Reinigen des Holzes fängt mit dem Entfernen der vorstehenden Äste und Buckel sowie der dicksten Rinde mittels Handbeil an. Das darauf folgende Reinschälen wird, je nach der Beschaffenheit des Holzes und der Höhe der Arbeitslöhne, entweder mittels Maschinen oder durch Handarbeit ausgeführt. Unregelmäßig gewachsenes Holz wird zweckmäßig mit der Hand geputzt, regelmäßig gewachsenes vorteilhafter auf der Maschine. Die Schälverluste sind bei dem Handverfahren immer etwas geringer als bei dem Maschinenschälen. Nach von Kirchner angeführten vergleichenden Versuchen[33]) waren die Schälverluste beim Schälen mit der Hand 16,09 Proz., beim Schälen mit der Maschine 21,47 Proz. Bei einem Lohn von 75 Pf. für den Raummeter, wenn mit der Hand und 9 Pf., wenn mit der Maschine geschält wurde, ergab sich, wenn von dem Kraftverbrauch sowie Abnutzung der Maschinen und Verzinsung des Anlagekapitals abgesehen wurde, ein kleiner Vorteil beim Maschinenschälen.

In 10 Arbeitsstunden schält ein geübter Arbeiter: von dünnem Prügelholz 2 bis $2^1/_2$ rm Rohholz, von mittelstarkem Rundholz bis 4 rm, von starkem sehr glattem $4^1/_2$ bis 5 rm Rohholz.

Die Maschinen für die Holzputzerei sind: Kreissägen zum Abschneiden der Hölzer auf die für den Schleifstein richtige Länge, rotierende Bürsten und Hobel zum Reinigen und Behobeln der Endflächen, Schälmaschinen zum Abschälen der Rinde, Spaltmaschinen sowie Bohr- und Fräsmaschinen zum Entfernen der Äste. Die Rindenschälmaschine für geschnittenes Holz besteht aus einer horizontal oder vertikal gelagerten, schnell rotierenden Planscheibe mit wenig hervorragenden Messern. Das Holzstück ruht auf gezahnten Scheiben und wird durch eine in Hebeln gelagerte Walze gegen die

---

[33]) Kirchner: Das Papier, III. Aufl., S. 6.

Scheibe gedrückt. Von den langsam umlaufenden Zahnscheiben wir das Holz gedreht, so daß der ganze Umfang in Berührung mit de Messern kommt.

Zum Schälen von Langholz wird vielfach ein von Wiede en worfener Apparat verwendet, dessen Messer in den Mantelflächen eine Doppelkegels sitzen; das Holz liegt in einer Rinne unter dem Kegel gegen welchen es mittels Hebeln leicht gedrückt und langsam schrau benförmig fortbewegt wird. Eine Doppelmaschine schälte bei einen von Kirchner[34]) angeführten Versuch 1,6 rm von 100 bis 145 mm Zopfstärke und 1,35 rm von 60 bis 125 mm in der Stunde. Der Ge wichtsverlust betrug im ersteren Falle 7,3 Proz und im letzteren Fall 7,5 Proz. Zum Bedienen und Nachschälen waren zwei Mann nötig.

Nach einem von Bache-Wiig und Mortorud vorgeschlage nem Verfahren werden die Hölzer mit heißem Wasser in umlaufende Trommeln behandelt, wobei die Rinde infolge der reibenden und stoßenden Wirkung abfällt.

Das von der Rinde befreite Holz muß vor dem Schleifen durch Ausbohren und Fräsen von den Ästen befreit werden, weil sonst der Stoff unrein wird und die Steine von dem Harz der Äste verschmiert werden.

2. Schleifen des Holzes.

Nach der Lage der Fasern zur Bewegungsrichtung der Schleiffläche werden die Schleifer in Quer-, Längs-, Diagonal- und Schiefschleifer eingeteilt; bei den Abfallschleifern hängt die Faserlage von der zufälligen Lage der Späne ab. Die verschiedenen Schleiferanordnungen sind in der Abb. 22 angedeutet.

Die Steine haben meistens horizontale Wellen, die vertikale Welle wird nur dann vorgezogen, wenn bei hohem Gefälle die Geschwindigkeit der Turbine so groß ist, daß der Stein direkt auf der Turbinenwelle befestigt werden kann und dadurch Zahnräder und Riemen vermieden werden können. Zum Schleifen wird in der Regel die Mantelfläche des Steines, seltener die Stirnfläche benutzt.

Abb. 23 zeigt eine Schleifmaschine für Querschliff mit horizontaler Welle; um den Stein sitzen Kästen, in welche das Holz hineingelegt wird. Mittels hydraulisch oder durch Zahnstangen getriebener Stempel wird das Holz gegen den Stein gepreßt, und zwar entweder mit gleicher Geschwindigkeit oder bei gleichbleibendem Preßdruck. Sobald das Holz in einem Kasten verschliffen ist, wird der Stempel gehoben und neues hineingelegt. Damit dies rechtzeitig geschieht, ist eine Klingeleinrichtung angebracht, die dem Arbeiter anzeigt, daß die Presse bald leer wird. Zum Reinhalten des Steines und Entfernen der losgeschliffenen Holzteilchen wird reichlich Wasser auf die Schleiffläche ge-

[34]) Kirchner: Das Papier, III A, S. 20.

spritzt. Stoff und Spritzwasser fließen zunächst in eine Mulde unter dem Stein und sammeln sich dort zu solcher Höhe, daß der untere Teil des Steines in dem Stoffbrei watet.

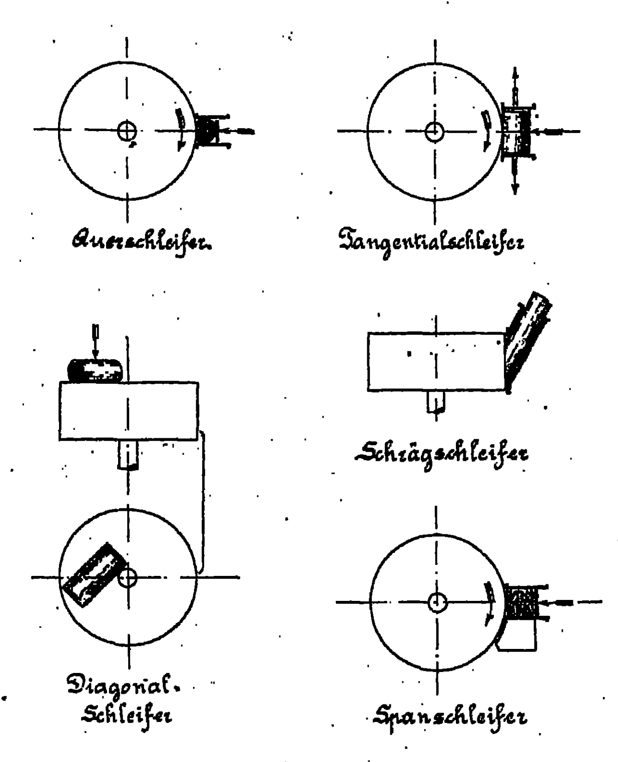


Abb. 22
Schematische Darstellung der verschiedenen Holzschleifer.

Abb. 24 zeigt einen Querschleifer mit vertikaler Welle. Diese Bauart bietet den Vorteil, daß die Preßkästen gleichmäßig um den Stein angebracht werden können, wodurch einseitiger Druck auf die Welle vermieden wird.

Die Lang-, Diagonal- und Schiefschleifer werden verhältnismäßig selten verwendet. Der mittels Lang- und Diagonalschleifern erhaltene Stoff soll besser und splitterfreier als der Querschliff sein, aber die Leistung dieser Schleifer dagegen kleiner als die des Querschleifers. Über die Leistung des Schiefschleifers und über die Eigenschaften des mit ihm erzeugten Stoffes ist bis jetzt nichts bekannt geworden.

S c h l e i f s t e i n e. Für die Schleifsteine wird meistens natürlicher Sandstein mit einer Korngröße von 0,2 bis 0,6 mm, wovon 1000 bis 1300 auf 1 qcm kommen, verwendet. Sie müssen von Zeit zu Zeit

mittels Spitzhacken oder Schärfrollen aufgerauht werden, weil die Leistung sonst zu gering und der Stoff zu fein wird.

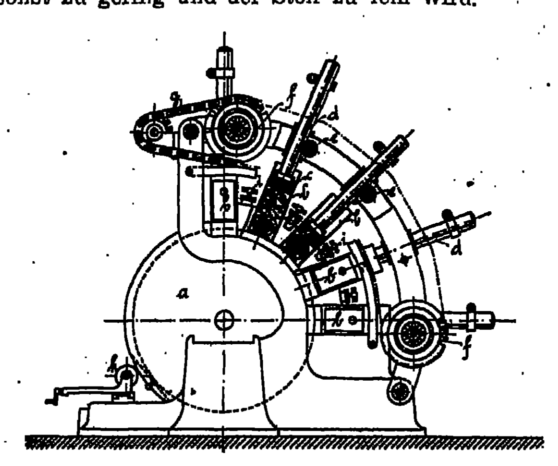


Abb. 23. Querschleifer mit horizontaler Welle.
a) Schleifstein. b) Pressen. c) Preßstempel. d) Zahnstange. e) Zahntrieb. f) Kettenantrieb. g) Antriebkette. h) Schärfrolle.

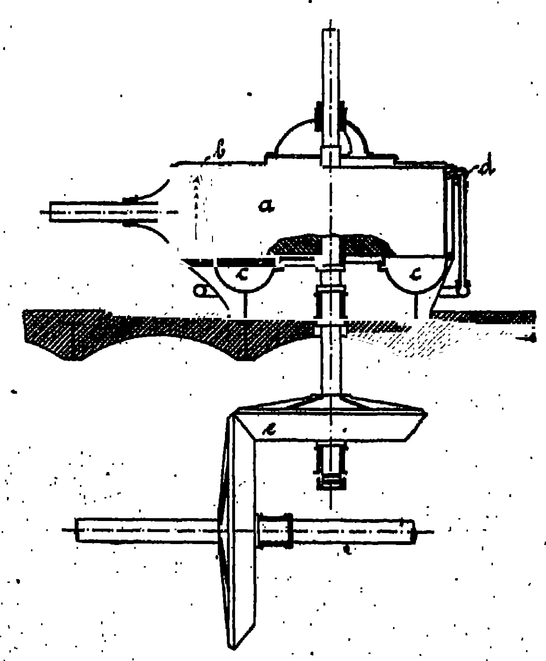


Abb. 24. Querschleifer mit vertikaler Welle.
a) Schleifstein. b) Preßkasten. c) Stoffrinne. d) Spritzrohr. e) Antrieb.

Schleifprozeß. Professor Kirchner hat durch zahlreiche Versuche den Einfluß der verschiedenen Bedingungen beim Schleifen festgestellt [35]). Er unterscheidet:

A. Einflüsse festgegebener oder bestimmt gewählter Umstände. 1. Die Steinart (Körnung, Härte, Bindemittel), 2. die Holzart (Fichte, Kiefer, Aspe usw.), 3. die Beschaffenheit des Holzes (frisch, trocken, jung, alt, gedämpft usw.), 4. die Holzstelle, an der geschliffen wird (Kern oder Splint), 5. die Reinheit des Holzes (gleichartig oder ungleichartig, ästig usw.), 6. die Form der Holzstücke (rund, gespalten, kantig usw.).

B. Einflüsse willkürlich gewählter Umstände. 7. Die Schärfung der Steine, 8. die Geschwindigkeit der arbeitenden Steinfläche, 9. die Größe der gewählten Schleiffläche, 10. der Winkel der Faserlängsachsen zu den Steinspitzenwegen (quer, diagonal, längs), 11. der Preßdruck pro Quadratmeter Schleiffläche, 12. die Druckrichtung zur Steinmitte und 13. die Spritzwassermenge.

Die Ergebnisse seiner Versuche sind: Steine mit grobem Korn liefern bei gleichem Kraftverbrauch mehr (2- bis 3fach), aber gröberen Stoff. Frisch geschärfte Steine geben 50 bis 100 Proz. mehr Stoff als abgenutzte, der Stoff ist aber auch entsprechend gröber.

Die Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit von 12 auf 16 m erhöht bei niederen Drucken (225 g/qcm) die Leistung um etwa 9 Proz., erniedrigt sie aber bei hohem Druck (550 bis 1070 g/qcm) um 5 bis 20 Proz. In allen Fällen wird der Stoff bei großer Geschwindigkeit feiner und schmieriger.

Wenn für Aspe der Kraftaufwand 1 gesetzt wird, so beträgt er für Fichte 1,19, für Kiefer 1,20. Frische Aspe und Fichte schleifen sich etwas leichter, frische Kiefer etwas schwerer als die entsprechenden trockenen Hölzer. Dichtes Holz gibt größere Ausbeute und einen feineren und splitterfreieren Stoff als lockeres. Die Äste beeinflussen in hohem Grade die Leistung und wirken auch ungünstig auf die Beschaffenheit des Stoffes. Die Leistung und der Arbeitsaufwand wachsen etwa proportional der Breite der Schleifhölzer.

Der Kraftbedarf bei gleichen Mengen erzeugten Stoffes und unter sonst gleichen Bedingungen verhält sich für Quer-, Diagonal- und Längsschliff wie 1, 2 und 6. Durch Steigerung des Druckes (g/qcm) bei gleichbleibender Schleiffläche erreicht man bei einem bestimmten Druck ein Maximum der Leistung der PS., eine weitere Steigerung veranlaßt zunächst ein Sinken der Leistung bis zu einem Minimum und dann wieder Steigerung, bis bei einem Druck von etwa 2 Atm. die Leistung ziemlich konstant wird. Mit steigendem Druck wird der Stoff zunächst feiner und schmieriger, bei sehr hohem Druck aber zu fein und kurz. Um mit wenig Apparaten möglichst viel zu leisten, kann man den Druck bis 2000 g/qcm steigern.

---

[35]) Kirchner: Das Papier, III. Aufl., S. 57 und 236.

Viel Spritzwasser hält den nicht in die Schleifflüssigkeit tauchenden Stein wohl rein, nimmt aber die Wärme auf und entfernt die losgeschliffenen Holzgewebeteile (Fasern und Splitter) schnell vom Stein. Bei hohen Drucken und viel Spritzwasser erhält man einen röschen Stoff. Wenig Wasser würde, wenn der Stein nicht im Stoff watet, ein schnelles Verschmieren des Steines herbeiführen, watet aber der Stein, so tritt auch bei wenig Spritzwasser kein Verschmieren ein. Bei sehr hohen Drucken (2000 bis 5000 g/qcm) wirkt der immer feiner werdende Stoff als Schmiermittel und verhindert dadurch die Steigerung der Leistung, vermindert aber gleichzeitig den Kraftverbrauch.

Beim Schleifen mit wenig Wasser unter hohem Druck kann nach Kirchner die Wärmeentwicklung so groß werden, daß der gebildete Wasserdampf eine Sprengung des Holzgewebes bewirkt. Diese Sprengwirkung macht sich durch Bartbildung in den Furchen des Frühjahrsholzes bemerkbar.

3. Das Sortieren des Stoffes.

Der von dem Schleifer kommende Stoff enthält erhebliche Mengen Splitter und grober Holzteile, die vor dem Verarbeiten des Stoffes zu Papier entfernt und weiter zerkleinert werden müssen. Die Trennung des groben und feinen Stoffes erfolgt mittels Sortierapparate verschie-

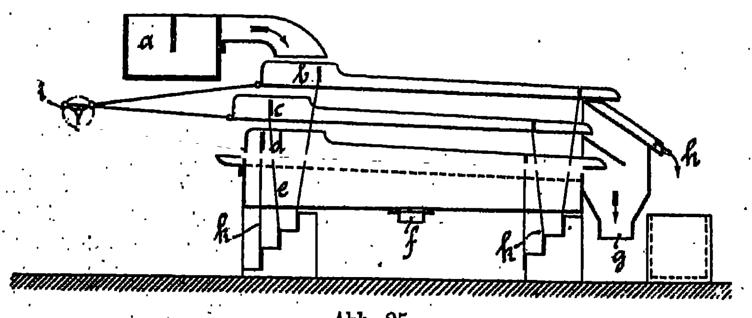


Abb. 25
Sortierapparat.
a) Stoffrinne. b) c) und d) Siebe. e) Sammelkasten für den feinen Stoff. f) Ablaßrohr. g) Ablaß für den Raffineurstoff. h) Rinne für die Splitter. i) Schüttelexzenter. k) Tragfedern für die Siebe.

dener Bauart. Eine der am häufigsten verwendeten ist die Voithsche dreisiebige Sortiermaschine, die in Abb. 25 dargestellt ist. Sie besteht aus übereinander gelagerten Siebkästen, die mit Siebblechen von zunehmender Feinheit bezogen sind und durch Exzenter in heftiger Schüttelbewegung gehalten werden. Der vom Schleifer kommende Stoff fließt auf das oberste Sieb, wo die gröbsten Teile zurückgehalten und durch Schüttelbewegung nach dem unteren Ende des Siebes befördert werden; der Rest des Stoffes gelangt auf das unterliegende

zweite Sieb, wo wieder eine Trennung in feinen und groben stattfindet usw. Der feinste Stoff, der durch die Löcher des dritten Siebes gegangen ist, fließt aus dem unter den Sieben gelegenen Sammelkasten nach der Entwässerungsmaschine, der auf dem zweiten und dritten Sieb zurückgebliebene grobe Stoff geht zu dem Raffineur und die auf dem obersten abgeschiedenen Späne kommen nach dem Spanschleifer. Der Sortiervorgang wird durch reichliche Mengen Spritzwassers unterstützt. Die Siebe bestehen aus $1^1/_2$ mm dickem, gelochtem Kupferblech. Das oberste Sieb hat etwa 18 000 Stück runde Löcher von 3,5 mm Durchmesser, das zweite 68 000 von 1,5 bis 1,8 mm Durchmesser und das dritte 160 000 von 0,1 bis 1,0 mm Durchmesser. Bei 1200 mm Länge und 480 mm Breite der Siebbleche liefert der Apparat 500 bis 600 kg trocken gedachten Schliffs in 24 Stunden. Der Kraftbedarf beträgt höchstens 2,1 PS.

Außer dem Voithschen werden zahlreiche andere Apparate verwendet, die statt des Plansiebes Zylindersiebe haben, z. B. die Sortierapparate nach Kyll und Cuvier, sowie nach Ziegler[36]), der sich auch der Zentrifugalkraft zum Sortieren bedient. In Amerika, wo das Holz meist heiß und unter hohem Druck geschliffen und daher feinerer, splitterfreier Stoff erzeugt wird, benutzt man oft den gewöhnlichen Knotenfänger mit weiten Schlitzen als Sortierapparat.

4. Das Feinmahlen (Raffinieren).

Zum Feinmahlen des auf dem zweiten und dritten Sortiersieb zurückgebliebenen Stoffes werden Mahlgänge aus Sand- oder Lavasteinen verwendet, bei denen entweder der obere Stein (Oberläufer) oder der untere Stein (unterläufiger Mahlgang) beweglich ist. Abb. 26 zeigt einen Mahlgang mit Oberläufer. Die Steine sind mit Furchen von dreieckigem Querschnitt versehen und werden von Zeit zu Zeit mit Handpicken aufgerauht. Der Durchmesser beträgt etwa 1,2 m, die Umdrehungen in der Minute betragen etwa 150. Der durch den Mahlgang gelaufene und verfeinerte Stoff gelangt wieder nach dem Sortierapparat. Auf je 200 zum Schleifen verwendete PS. rechnet man einen Mahlgang mit 5 bis 6 PS. Kraftbedarf.

5. Die Entwässerung und Trocknung bzw. Naßaufbewahrung.

Der sortierte Holzschliff wird nur selten direkt weiter verarbeitet oder durch Rohrleitungen nach der Papierfabrik geschafft, sondern in entwässertem (mit 40 bis 60 Proz. Wasser) oder getrocknetem Zustande (mit 10 bis 15 Proz. Wasser) nach der Papierfabrik gesandt. Wegen der Kosten des Trocknens und der Schwierigkeit, mit der sich

[36]) Kirchner: Das Papier, III. Aufl., S. 113.

der getrocknete Holzschliff auflösen läßt, wird, sofern die Frach hältnisse es erlauben, der nur entwässerte Stoff vorgezogen.

Die Entwässerung erfolgt auf der sog. Naßpartie einer Lang oder Rundsiebpapiermaschine. Wegen ihrer Billigkeit und Einfach wird hauptsächlich die Rundsieb-(Zylinder-)maschine in der in Abl abgebildeten Form zur Entwässerung verwendet. Von der Rinn

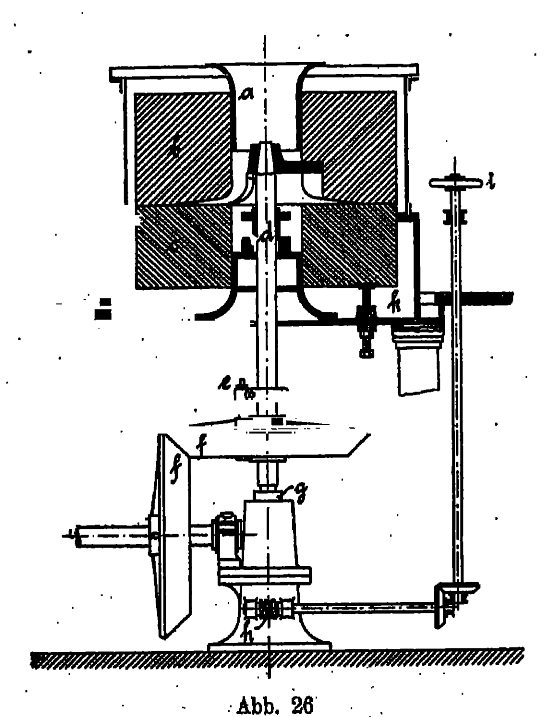


Abb. 26
Raffineur.
a) Einfülltrichter. b) Oberläufer. c) Unterstein. d) Antriebwelle. e) Stellrin
f) Antrieb g) Verstellbares Lager. h) und i) Vorrichtung zum Heben des Lag

gelangt der Stoff in den Trog, in dem sich das mit Böden verse Zylindersieb bewegt. Das Wasser geht durch das Sieb in das In des Zylinders, die zurückgebliebene Faserschicht wird durch Drehung des Zylinders aus dem Stoffbrei gehoben und von dem g den Scheitel der Mantelfläche gepreßten, endlosen Filze abgehoben nach der Walzenpresse geführt. An der oberen, mittels Hebel und wichten belasteten Walze bleibt der Stoff kleben und wird von durch einen Schaber abgelöst (Schabestoff). Wenn der Stoff in Pap form gewonnen werden soll, so läßt man, nachdem der Schaber genommen ist, den Stoff sich um die obere Walze wickeln, bis Schicht die gewünschte Dicke erreicht hat, und schneidet dann

Pappe von der Walze herunter. Damit der Schnitt geradlinig ausgeführt werden kann, ist die Walze (Formatwalze) mit Längskerben versehen, in denen das Messer beim Aufschneiden gleitet. Statt auf der Walze läßt man den Stoff auf einem Holzstab sich aufwickeln und erhält ihn dann in Rollenform.

Der Filz geht über die untere Preßwalze und die Spannrollen nach dem Waschtrog und passiert, ehe er wieder nach dem Siebzylinder gelangt, ein Paar Preßwalzen, die das überflüssige Wasser ausdrücken.

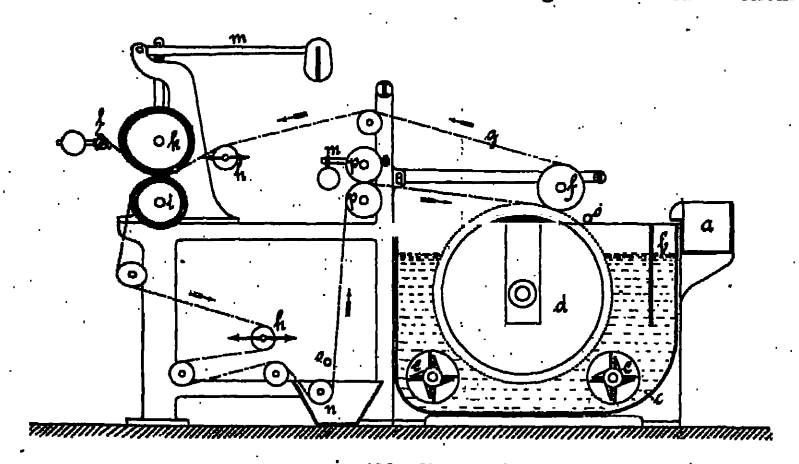


Abb. 27
Entwässerungsmaschine.
a) Stoffrinne. b) Schaumfang. c) Stoffbütte. d) Siebtrommel. e) Rührer. f) Gautschwalze. g) Filz. h) Filzspannrollen. i) und k) Walzenpresse. l) Schaber. m) Preßhebel. n) Filzwaschtrog. o) Spritzrohre. p) Filzpresse.

Das in den Siebzylinder gedrungene Wasser wird wie bei den Waschtrommeln der Holländer entfernt, so daß der Stand des Wassers in dem Zylinder stets niedriger bleibt als außerhalb desselben. Um den Siebbelag des Zylinders zu schonen und ein dichtes Anpressen des Filzes zu ermöglichen, ist die über dem Siebzylinder gelagerte Walze (Gautsch-Walze) mit Kautschuk oder dickem Filz überzogen. Auf dem Wege zwischen Gautsch-Walze und Stoffbrei wird das Sieb mittels eines Spritzrohrs rein gespritzt. Der Stoff im Troge wird durch zwei am Boden angebrachte Rührer in steter Bewegung gehalten.

Bei einem Walzendruck von 12 kg/cm beträgt der Trockengehalt des Stoffes etwa 40 Proz. Durch Verwendung eines zweiten Walzenpaares mit besonderem Filz läßt sich der Trockengehalt auf 45 bis 50 Proz. bringen. Mittels hydraulischer Pressen bei 6 bis 8 Atm. können noch 5 bis 10 Proz. Wasser entfernt werden.

Wenn der Holzschliff längere Zeit aufbewahrt werden soll, ehe er zu Papier verarbeitet wird, so muß er durch Abdampfen oder Ver-

dunsten des Wassers bis auf einen Trockengehalt von 85 bis 90 Proz. gebracht werden. Dies geschieht entweder durch Trocknen des einfachen Blattes auf geheizten Zylindern oder der Pappen in Trockenkammern bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Die Pappen werden mittels Klammern in einer Entfernung von etwa 7 cm reihenweise nebeneinander in Trockenschuppen aufgehängt. Je nach der Witterung dauert das Trocknen ein bis zehn Tage, in einem Schuppen

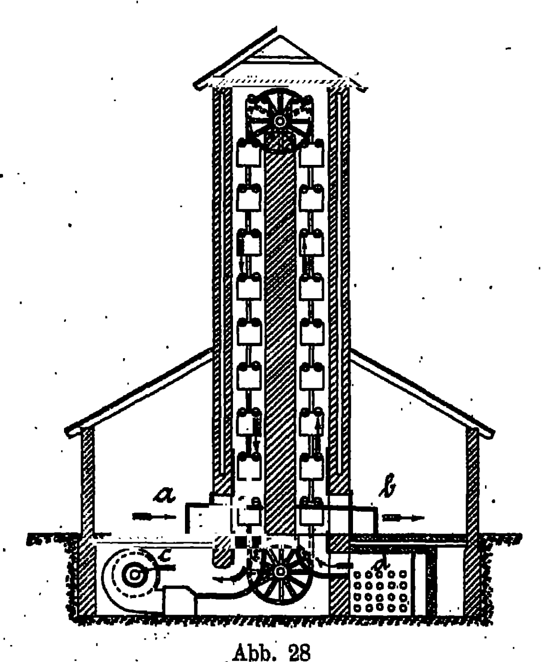


Abb. 28
Hiorthscher Trockenturm.
a) Einlaßöffnung für die nassen Pappen. b) Auslaßöffnung für die getrockneten Pappen. c) Ventilator. d) Lufterhitzer.

von 300 qm behängter Fläche lassen sich nach Kirchner[87]) 900 Tonnen Pappe jährlich trocknen; die hierbei entstehenden Kosten betragen ausschließlich des Lohnes 1,28 M. für 1 Tonne. Beim Trocknen mit künstlich erwärmter Luft werden die Pappen in Kanälen oder Trockentürmen gegen den Luftstrom langsam bewegt. Eine oft benutzte Anordnung zeigt der auf Abb. 28 abgebildete Hiorthsche Trockenschacht. Die im Rahmen aufgehängten Pappen werden in den linken Turm eingeführt und dort an einer endlosen Kette befestigt, die sie zunächst nach oben und dann auf der rechten Seite des Turmes wieder nach unten, nach der Auslaßöffnung mitnimmt,

[87]) Kirchner: Das Papier, III. Aufl., S. 183.

wo die getrockneten Pappen herausgenommen und der Packpresse überliefert werden. Die heiße Luft wird von dem Ventilator den entgegengesetzten Weg gesaugt. Um die Wärme gut auszunutzen, läßt Hiorth die warme mit Feuchtigkeit gesättigte Luft durch einen Kessel gehen und dort ihre Wärme an dünne Metallrohre abgeben, durch welche die kalte, für den Heizapparat bestimmte Luft gesaugt wird. Das Trocknen von 3 mm dicker Pappe mit 50 Proz. Wasser dauert etwa 5 Stunden und, um 1 Tonne Pappe zu trocknen, sind 18,5 kg gute Steinkohle nötig.

Die Naßaufbewahrung des Holzschliffes. Um den Holzschliff ohne Trocknung längere Zeit unverändert aufbewahren zu können, wird er auf Vorschlag von Chr. Braun-Rochsburg mit einem Teil des Wassers in 5 bis 6 m tiefen Kästen oder Gruben gelassen, deren Boden aus grobem reinen Kies oder Steinplattenbelag besteht. In solchen Gruben soll er sich 5 Jahre und länger ohne Veränderung aufbewahren lassen.

Braun-Holzstoff (Braunschliff).

Durch Dämpfen oder Kochen des Holzes mit Wasser bei erhöhtem Druck wird ein Teil der inkrustierenden Bestandteile entfernt und der Zusammenhang der Zellstoffasern so gelockert, daß sie sich bei dem Schleifprozeß, ohne zu zerreißen, voneinander trennen lassen und einen langfaserigen und geschmeidigen Stoff geben, der sich im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Holzschliff ohne jeden Zusatz von anderen Fasern zu festem Papier verarbeiten läßt.

Die ersten, welche diese Vorbereitung vorschlugen, waren Knox in Lyman (engl. Pat. vom Jahre 1862). In Deutschland wurde das Verfahren von Moritz Behrend in Varzin seit 1867 geheim verwendet. Oswald Meyh in Zwickau erhielt 1872 ein sächsisches Patent auf das Verfahren.

Das Kochen im Wasser färbt das Holz weniger als das Dämpfen, wird aber, weil es teurer ist und längere Behandlungszeit nötig hat, nicht so oft verwendet, wie das letztere Verfahren. Das Kochen wird in gußeisernen oder mit Kupferblech ausgekleideten, schmiedeeisernen Kochern ausgeführt. Der Dampfdruck schwankt zwischen 1 bis 6 Atm. und die Kochzeit beträgt 5 bis 80 Stunden. Die beim Dämpfen sich bildenden sauren Verbindungen (Essig- und Ameisensäure usw.) werden von Zeit zu Zeit abgelassen. Nach Kirchner gibt 1 Raummeter (mit Rinde) Fichtenholz 200 bis 210 kg Stoff. Der Kraftbedarf ist bei Braun- und Weißschliff gleich groß.

Das Quetschverfahren. Statt das gedämpfte Holz zu schleifen, wird es nach einem Verfahren von Kirchner zu Spänen gehackt und diese dann mittels Kollergängen und Zentrifugalholländer zerkleinert [38]). Henseling, der das Kirchnersche Verfahren

[38]) Kirchner: Das Papier, III. Aufl., S. 138.

weiter ausgebildet hat, behandelt das gehackte Holz erst in Stampfgängen und dann mit Kollergängen und Steinraffineuren. Der Quetschstoff hat eine dunkle, unansehnliche Färbung und eignet sich deshalb nur für Packpapiere. Der Kraftverbrauch ist bei der Herstellung des Quetschstoffes etwas geringer als beim Schleifen einer entsprechenden Menge Holzes.

Der Braunschliff bildet wegen seines geringeren Gehaltes an inkrustierenden Bestandteilen, und weil er zum erheblichen Teil aus

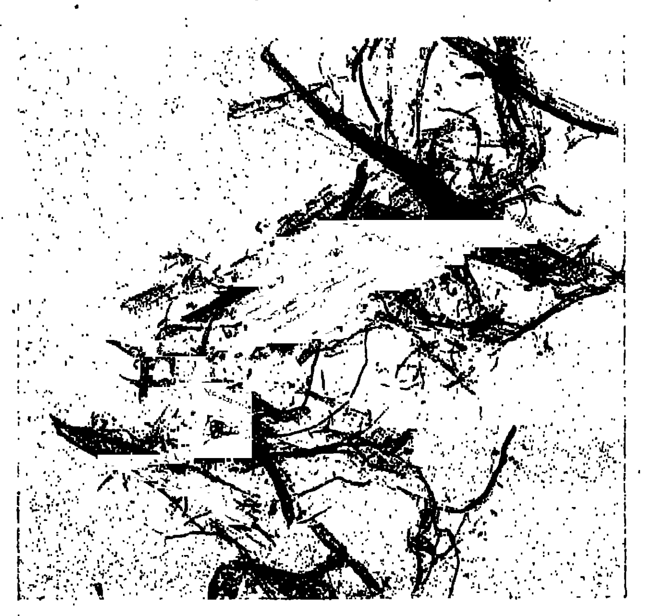


Abb. 29
Holzschliff.

freigelegten, nicht zerrissenen Fasern besteht, den Übergang zu den Holzzellstoffen.

A u s s e h e n u n d E i g e n s c h a f t e n d e s H o l z s c h l i f f e s. Der Holzschliff besteht aus mikroskopisch kleinen Splittern von sehr wechselnder Form und Größe, die aus Bruchstücken von einzelnen oder mehreren zusammenhaftenden Elementarfasern des Holzes bestehen (Abb. 29). Für das mikroskopische Bild des Holzschliffes ist das Fehlen erhaltener Fasern und Faserenden, sowie die eckige, unregelmäßige Form der Faserteilchen charakteristisch. Durch die den Fasern anhaftenden Markstrahlzellen läßt sich meistens feststellen, von welcher Holzart der Schliff stammt. Die Verfilzungsfähigkeit wechselt beim Holzschliff sehr stark mit dem Vorgehen beim Schleifen und Raffinieren.

c) *Gewinnung des Fasermaterials auf chemischem Wege.*

Holzzellstoff (Holzzellulose). Bei der Herstellung von Zellstoff aus Holz oder anderen verholzten Pflanzen handelt es sich darum, die einzelnen Zellen auf chemischem Wege freizulegen und von den inkrustierenden Bestandteilen zu befreien, ohne daß hierbei die Zellsubstanz selbst in erheblichem Grade verändert oder aufgelöst wird. Die relativ große Widerstandsfähigkeit der Zellsubstanz gegen die Einwirkung der Chemikalien ermöglicht es, daß verschiedene Wege zu diesem Zwecke eingeschlagen werden können, von denen jedoch nur wenige wirtschaftlich gangbar sind. Max Schubert[89]) hat die im Laufe der Zeit gemachten Vorschläge und Versuche zur Herstellung der Zellulose gesammelt und in der nachstehenden Tabelle chronologisch zusammengestellt:

Jahr	Name	Aufschließungsmittel
1840	Payen	Salpetersäure
1852	Coupier & Mellier	Natron
1853	Watt & Burgeß	Alkalien
1855	Juillon	Alkalische Basen
1857	Houghton	Alkalien
1861	Barre & Blondel	Wässerige Säuren
1864	Bachet und Machard	Chlorwasserstoffsäure
1866	Tilghmann	Schwefligs. Kalk gelöst in SO_2
1866	Ekmann	Magnesiumsulfit
1867	Fry	Wasser von hoher Temperatur
1870	Dressel	Natron
1871	R. Mitscherlich	Schweflige Säure
1872	Ungerer	Natron
1872	Ritter-Kellner	Schweflige Säure
18..	Römer in Nettingsdorf	Salpetersäure auf kaltem Wege
18..	Orioli	Königswasser
1880	Croß	Wasser mit neutralen Sulfiten
1881	Francke	Schweflige Säure
1882	Pictet	Wässerige Lösung von SO_2
1882	Graham	Schweflige Säure
1883	Flodquist	" "
1888	Blitz	Alkalien u. Sulfite (Ammonium-Vanadinat)
1888	Dahl	Sulfat
1885	Kellner	Elektrizität
1890	Lifschütz	Salpeterschwefelsäure

In der Praxis haben sich nur die Natron- (Soda- und Sulfat-) und Sulfit-Verfahren bewährt; das elektrische ist noch nicht aus dem Versuchsstadium gekommen und die Säureverfahren besitzen nur historischen und theoretischen Wert.

Die Vorbereitung des Holzes ist die gleiche wie für Holzschliff, nur wird in der Regel das Ausbohren der Äste unterlassen, weil diese

[89]) M. Schubert: Die Zellulosefabrikation, 3. Aufl., S. 3.

entweder gleich nach dem Zerteilen oder nach dem Aufschließen des Holzes aussortiert werden können.

Damit die Flüssigkeiten leichter in das Holz eindringen und einwirken können, wird es vor der Behandlung mittels Kreissägen oder Hackmaschinen in 25 bis 30 mm dicke Scheiben verwandelt.

Beim Schneiden mit der Säge entsteht ein Verlust von etwa 13 Proz., weil die Sägespäne nicht zu gutem Stoff mitverarbeitet werden können.

Durch die Verwendung von Hackmaschinen fällt dieser Verlust weg. Die am meisten benutzte Hackmaschine ist auf Abb. 30 ab-

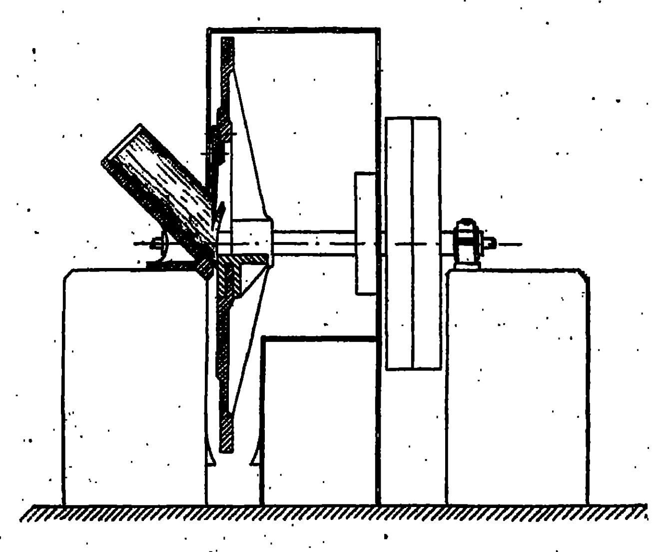


Abb. 30
Holzhackmaschine.

gebildet. Sie besteht aus einer auf wagerechter Welle rotierenden Scheibe mit zwei Messern und einer in 45° gegen die Scheibe geneigten Rinne, in der das zu schneidende Holz gegen die Messer hinabgleitet.

Die Leistung in der Stunde beträgt, je nach der Dicke des Holzes, 20 bis 30 rm bei 30 mm Dicke der Scheiben, und der Kraftbedarf 10 bis 15 PS. Günstiger in bezug auf den Kraftverbrauch arbeitet die Niethammersche Maschine mit auf- und abgehendem Messer. Um eine möglichst weitgehende Zerkleinerung der Späne zu erhalten, werden diese zuweilen durch eine nach Art der Kaffeemühlen ge-

bauten Brechmaschine oder durch eine Schlagstiftmühle[40]) geschickt. Von der Brechmaschine gelangen die Späne mittels eines Fördergutes nach dem Holzstäuber, der aus einem 6 bis 7 m langen Siebkegel besteht. Das oberste Eintrittsende der Siebkegel ist mit feinmaschigem Sieb bezogen und läßt nur Staub und feine Holzteile durch; das Mittelstück der Kegel ist mit gröberem Sieb versehen, das die mittelgroßen Holzstücke und einige Astteile durchfallen läßt; durch die noch weiteren Maschen des Siebes am unteren Ende der Siebkegel fällt das gute Holz auf den 8 bis 12 m langen Nachsortiergurt; die Äste fallen endlich am offenen Ende der Kegel heraus. Auf dem Nachsortiergurt, der sich etwa 0,2 m in der Sekunde bewegt, werden die Späne von Arbeiterinnen genau durchgesehen und von Ästen befreit, ehe sie nach dem Kocherboden weiterbefördert werden.

Holzarten und Ausbeute an Zellstoff.

Nach dem Natronverfahren lassen sich alle Holzarten verarbeiten; für das Sulfitverfahren ist Fichte am meisten geeignet, von der Kiefer läßt sich nur das Splintholz mit Sulfitlauge kochen, aber auch dieses liefert einen ungleichmäßigen Stoff.

Über die Ausbeute nach dem Natronverfahren geben die von C. Ziegelmeyer ausgeführten Versuche[41]), deren Ergebnisse in der umstehenden Tabelle (s. S. 74) enthalten sind, Aufschluß.

Nach Max Müller gibt 1 rm Kiefer beim Kochen mit Soda 104,7 bis 108,5 kg, beim Kochen mit Sulfat 113,5 bis 120,4 kg ungebleichten lufttrockenen Zellstoff.

Über die verschiedene Ausbeute beim Kochen von altem und jungem Holz derselben Holzart macht Kirchner folgende Angaben:

Kiefer,	junges und Zweigholz	28	Proz. Ausbeute
„	altes Stammholz	bis 50	„ „
Fichte,	junges und Zweigholz	34,5	Proz. Ausbeute
„	altes Stammholz	bis 48,5	„ „

Nach dem Sulfitverfahren liefert 1 rm (= etwa 330 kg) Fichte im ungünstigsten Falle 135 kg, unter günstigen Verhältnissen dagegen 160 bis 170 kg Zellstoff.

Die Ausbeute ist also bei dem Natronverfahren erheblich geringer als bei dem Sulfitverfahren, aber das erstere bietet den Vorteil, daß man Kiefer sowie minderwertige Teile von anderen Holzarten verwenden kann, die sich zu Sulfitstoff nicht eignen.

---

40) Hofmanns Handbuch der Papierfabrikation, 2. Aufl., Bd. II, S. 1447.

41) Müller: Die Herstellung und Prüfung des Papiers, S. 1423.

Holzgattung	1 Raummeter, frisch gefällt, ergab:							
	Gewicht mit Rinde	Verlust durch Schälen und Putzen	Verlust durch Trocknen bei 100°	Ausbeute an abs. trockener Zellulose	Ausbeute an lufttr. Zellulose	Ausbeute an lufttrocken. Stoff in % bezogen auf		Ausbeute an abs. trocken. Stoff in % bezogen auf
	kg	kg	kg	kg	kg	a*	b*	c*
Fichte	617,5	80	230	108,2	119	19,3	22,2	35
Tanne	757,5	203,5	293,6	96,3	106	14,1	19,1	37
Weißföhre (P. silvestris)	697,5	170	252,2	105,2	116	16,6	22,2	38
Schwarzföhre (P. austriaca)	707,5	147	285,6	86,9	95,6	13,5	17,0	32
Lärche (P. larix)	507,5	90	160,4	116,8	128	21,5	25,2	34
Legföhre (P. pumilio)	449,3	55,1	128,4	99,8	110	24,5	27,0	38
Rotbuche	865	70	327,5	139,8	154	17,8	19,4	30
Birke	623,5	111,5	215,0	85,6	94,2	15,8	18,4	20
Aspe (Populus tremula)	695	135	227,4	108,4	119	17,1	21,3	33
Pappel (P. alba)	650	175	220,5	88,1	97,0	14,9	20,4	24
Elsbeere (Sorbus torminalis)	756,5	166,5	224,2	104,0	114	15,1	19,3	29
Vogelbeere S. aucuparia)	725,5	131,5	269,7	100,6	111	15,3	18,7	31
Sahlweide (Salix caprea)	572,5	80,5	241	85,7	94,3	16,5	19,2	34
Bruchweide (S. fragilis)	583,5	111	181,4	104,8	115	19,7	24,4	36
Esche (Fraxinus)	593,5	91	190,1	104,0	114	19,2	22,6	26
Erle (Alnus glutinosa)	516,5	97,5	181	81,3	94,3	18,3	22,5	34

*) a) frisch gefälltes Holz; b) geschältes und geputztes Holz; c) das ausgetrocknete Holz.

I. Das Natron-Verfahren. (Soda- und Sulfatverfahren.)

Nach diesem wird das Holz unter hohem Druck mit einer alkalischen Lösung gekocht, die von dem garen Zellstoff abgelassene Kochlauge nebst dem Waschwasser eingedampft und bis zu vollständigem Zerstören der aus dem Holze aufgenommenen organischen Bestandteile geglüht. Der Glührückstand, der vorzugsweise aus Soda besteht, wird gelöst, die Lösung mittels gebranntem Kalk kaustisch gemacht, auf die gewünschte Konzentration gebracht und dann zum Kochen verwendet. Bei jedem solchen Kreislauf geht ein Teil der Alkalisalze verloren und muß, damit der Laugenbestand unverändert bleibt, ersetzt werden. Wird dieser Verlust durch Zusatz von Soda gedeckt, so kocht man nach dem Sodaverfahren (oder Natronverfahren im engeren Sinn) und erhält Soda-Zellstoff. Ersetzt man dagegen den verloren gegangenen

Teil durch Natriumsulfat, so erhält man eine schwefelsäure- und sulfidhaltige Kochlauge. Das Verfahren heißt dann Sulfatverfahren und der gewonnene Stoff Sulfatzellstoff.

Das Sulfatverfahren wird vorgezogen, weil es billiger ist und größere Ausbeute sowie festeren Stoff liefert, und das Sodaverfahren fast nur dann ausgeübt, wenn das Sulfatverfahren wegen der Verbreitung übelriechender Gase nicht verwendet werden darf.

Geschichtliches. Das Aufschließen von Holz nach dem Natronverfahren wurde zuerst in Amerika (nach einem den Engländern Watt und Burgeß 1854 erteilten Amer. Patent) im großen vorgenommen. In Deutschland baute Max Dresel 1871 in Dalbke die erste Fabrik, die nach seinem eigenen Verfahren arbeitete. Von James A. Lee wurde anfangs der 70er Jahre in Deutschland und Schweden eine Anzahl Natronzellstoffanlagen errichtet. Von Albert Ungerer in Wien wurde 1873 in Steiermark eine Fabrik nach eigenem Verfahren in Betrieb gesetzt. Helbig in Aussig nahm 1882 Patent (D. R. P. Nr. 25 485) auf das Kochen von Holz und Stroh mit Schwefelnatriumlösung. Anfang der 80er Jahre wurde von C. F. Dahl in Danzig die Verwendung des Sulfats statt der Soda, um die während der Fabrikation verloren gegangenen Alkalien zu ersetzen, eingeführt und damit das Sulfatverfahren geschaffen.

a) Das Kochen.

Die Kocher sind aus Stahl oder Eisenblech, zylinderförmig, von 1 bis 2 m Durchmesser und 5 bis 10 m Länge, stehend, liegend oder drehbar nach Längs- oder Querrichtung, sowie für direkte oder indirekte Heizung eingerichtet. Zu den häufiger verwendeten gehören:

Houghtons Kocher, liegend mit Dampfdom und abnehmbarem Vorderboden und direkter Heizung. Die Späne werden in zylindrische Drahtkörbe gefüllt und in den Kocher eingefahren. Er faßt bei 9,75 m Länge und 1,15 m Durchmesser 3000 bis 4500 kg Holz.

Dresel verwendet einen stehenden Kocher mit Laugenzirkulation (Abb. 31). Die Kochlauge wird hier zwar direkt erhitzt, aber nicht im Kocher, sondern in einem außerhalb gelegenen Röhrensystem, welches mit dem Boden und Oberteil des Kochers so verbunden ist, daß ununterbrochenes Durchströmen der Lauge durch das Holz stattfindet.

Sinclair kocht in einem stehenden, direkt geheizten Kocher, der, um zu verhindern, daß das Holz mit den heißen Wänden in Berührung kommt, innen mit Siebblechen ausgekleidet ist.

In Amerika werden oft stehende Kocher mit direkter Dampfzuführung angewendet. Der Dampf tritt oben in den Kocher ein und geht durch ein bis unter den Siebboden reichendes Rohr nach einem Injektor, der die unter dem Siebboden befindliche Lauge durch ein zweites Rohr nach dem Scheitel des Kochers bringt, wo sie durch ein Sieb über die Späne verteilt wird. Ein drittes, an beiden Enden offenes

Rohr, das von dem Raum unterhalb des Siebes bis zum Scheitel des Kochers geht, gleicht die Druckunterschiede aus.

Ungerer verwendet ein System von 9 untereinander verbundenen, stehenden Kochern, die nach dem Gegenstromgrundsatz arbeiten, so daß das frische Holz zuerst mit der von den anderen Kochern zuströmenden, fast ausgenutzten Lauge und dann allmählich mit frischerer Lauge gekocht wird. Das Erhitzen der Lauge erfolgt in einem besonderen Kessel, von welchem sie nach den Kochern gedrückt

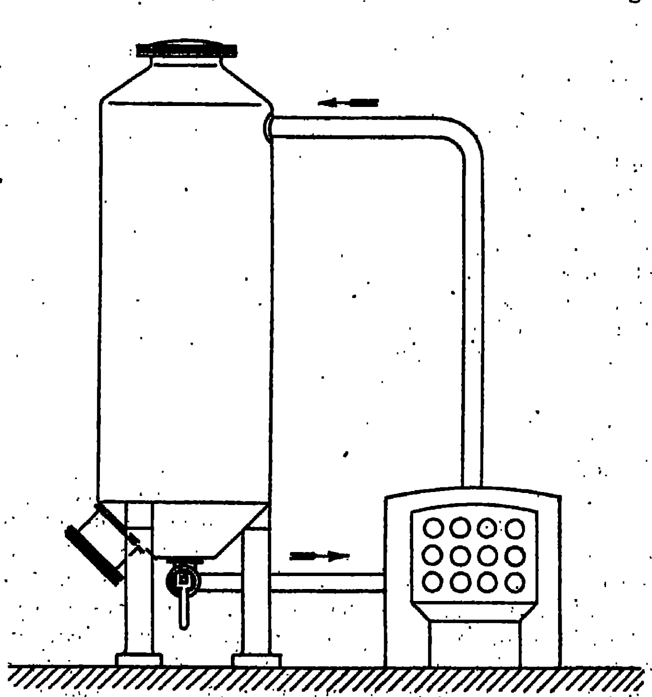


Abb. 31
Dresels Zellstoffkocher.

wird, diese werden außerdem, um die Wärmeverluste auszugleichen, durch direkte Feuerung schwach erhitzt.

Die Ausrüstung der Kocher besteht aus Mannlöchern zum Füllen und Leeren, Ein- und Auslässen für Dampf und Kochflüssigkeit, Sicherheitsventilen, Manometer, sowie Hahn zum Entgasen und Ableiten der flüchtigen Bestandteile, Terpentin usw.

b) Das Auslaugen und Waschen.

Der fertig gekochte Stoff wird entweder zusammen mit der Lauge nach einem besonderen Waschgefäß gedrückt und nach dem Ablassen

der Lauge dort mit heißem Wasser ausgelaugt, mittels Siebböden im Kocher zurückgehalten und dort gewaschen oder endlich nach Abdrücken der Lauge durch ein seitlich angebrachtes Mannloch herausgeholt und nach den Auslaugekästen getragen.

Die Auslaugekästen (Shanksche), wovon immer mehrere vorhanden sind, werden miteinander in der Weise verbunden, daß der Stoff von der letzten Kochung die Waschflüssigkeit von der vorletzten erhält usw., so daß erst der Stoff von der vierten oder fünften vorangegangenen Kochung reines Waschwasser erhält. Die von dem zuletzt gefüllten Kasten abfließende ziemlich konzentrierte Waschlauge wird zusammen mit der vom Kocher direkt abgelassenen Lauge vereinigt und dem Verdampfungsapparat zugeführt.

c) Das Verdampfen der Ablaugen.

Die direkt vom Kocher kommenden Ablaugen haben etwa das spez. Gew. 1,14 (= 18° Bé). Sie enthalten etwa 80 Proz. Wasser, 12 Proz. organische Substanz und 8 Proz. Salze. Die Waschlaugen dagegen haben nur 4 bis 8° Bé.

Beispiel der Zusammensetzung von Ablauge[42]. Vom Ausblasezylinder entnommen, sp. Gew. = 1,40 (= 18 Bé).

Natriumcarbonat (Na_2CO_3)	2,75	Proz.
CaOH	0,45	„
Na_2S	1,76	„
Na_2SO_4 (Sulfat)	1,21	„
Na_2SO_3 (Sulfit	0,16	„
$Na_2S_2O_3$ (Hyposulfit)	0,14	„
NaCl	0,17	„
Na_2O an organ. Säure gebunden	2,25	„
Org. Substanz	11,71	„
Wasser usw.	79,40	„
	100,00	Proz.

Das Eindampfen der Ablaugen erfolgt meistens in Flammöfen mit treppenartigem Herd. Die Lauge fließt am oberen, höchstgelegenen Ende des Herdes in eine flache Pfanne, über welche die von dem Calcinierherd kommenden heißen Verbrennungsgase streichen; nachdem sie hier bis zu einem gewissen Grade eingedickt worden ist, fließt sie in den nächstliegenden, tieferen Teil des Herdes, von dem die jetzt zähflüssige Masse nach einiger Zeit mittels Rühreisen nach dem Calcinierherd befördert wird. Hier verbrennt die Hauptmenge der organischen Bestandteile und liefert dabei einen Teil der zum Verdampfen der Ablauge nötigen Wärme. Die fehlende Wärme muß durch Verbrennung von Kohle oder Holzabfällen vor dem Calcinierherd erzeugt werden.

Störmer (D. R. P. Nr. 21 398) verwendet drei miteinander verbundene Dampfkessel, die in der Weise wirken, daß der erste seine

---

[42]) Papierzeitung 1910, S. 188.

Wärme von den Verbrennungsgasen des Calcinierofens, der zweite von dem Dampfe des ersten und der dritte von dem Dampfe des zweiten erhält.

Enderlein (Wochenbl. 01, S. 3203) hat einen sehr einfachen und leistungsfähigen Verdampfungsapparat gebaut, der aus einem Flammofen mit zwei muldenförmigen Herden, einem rotierenden Ofen, Feuerrost und zwei Schmelzöfen besteht (Abb. 32). Die Lauge wird in

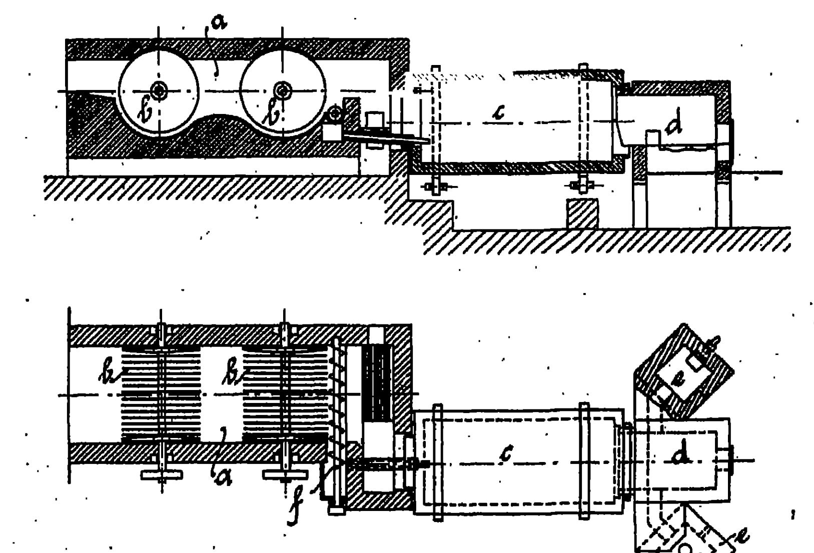


Abb. 32
Enderleins Verdampfungsapparat.
a) Vorverdampfer. b) Rotierende Eisenblechscheiben. c) Drehofen. d) Feuerherd zum Anheizen des Apparats. e) Schmelzöfen. f) Schnecke zum Befördern der Lauge von dem Vorverdampfer nach dem Drehofen.

die Mulden gelassen, in denen Kreisringe aus Eisenblech rotieren und die Lauge mit in die Höhe nehmen, so daß diese auf sehr großer Fläche mit den Feuergasen in Berührung kommt. Die auf 35 bis 38° Bé verdickte Lauge wird mittels einer Schnecke nach einem Behälter gefördert und fließt von dort nach dem Drehofen, wo der größte Teil der organischen Bestandteile verbrennt. Von dem Drehofen gelangt die Schmelze nach dem Schmelzofen, wo die vollständige Verbrennung stattfindet. Wenn der Ofen mit Ablauge von 16° Bé beschickt wird, so braucht der Feuerrost nur so lange geheizt zu werden, bis der Ofen in Tätigkeit kommt, nachher genügt die beim Verbrennen der organischen Bestandteile entwickelte Wärme, um den Vorgang weiter zu führen.

d) Das Lösen und Kaustizieren der Schmelze.

Zusammensetzung der Schmelze nach dem Sulfatverfahren[43]).

Alkaliverlust ersetzt durch (auf 100 kg Schmelze)	Mitgeteilt von	100 g Schmelze enthalten g						
		Na_2CO_3	NaOH	Na_2S	Na_2SiO_3	Na_2SO_3	Na_2SO_4	Unlösliches
23,7 kg Sulfat	Dr. M. Müller	56,6	0,40	22,6	—	2,80	12,7	—
11,7 " "	"	71,4	0,50	11,6	—	1,40	9,8	
Sulfat	Lab. Malmö	60,3		19,5	3,55		10,5	2,47
"	Beveridge	67,2		14,5	4,78		4,87	6,78
8—10 kg Sulfat	W. Schacht	80,3	1,04	7,15			5,36	1,89
20—22 kg Sulfat	"	59,4	0,20	14,0			13,3	8,14

Die Zusammensetzung der Schmelze ist eine sehr wechselnde und von den Bedingungen während des Eindampfens und Schmelzens abhängig. Zu große Hitze, langes Verweilen in dem Ofen und großer Luftüberschuß, sowie langes Liegen der Schmelze an der Luft, erniedrigen den Gehalt an Schwefelnatrium, das sich dabei verflüchtigt oder zu Sulfat und Sulfit oxydiert wird.

Das Lösen wird, wenn die Schmelze kohlefrei ist, direkt in dem Kaustiziergefäß vorgenommen, das aus Eisenblech besteht und mit Rührwerk und Dampfleitung versehen ist. Zum Kaustizieren wird gebrannter Kalk verwendet, und zwar entweder direkt oder nach vorangegangenem Löschen. In neuen Anlagen ist der Löser so gelegen, daß die feuerflüssige Schmelze direkt hineingelassen werden kann. Zum Lösen werden die Waschwässer des Kaustizierungsschlammes von den bereits regenerierten Laugen verwendet. Die Menge des Ätzkalkes richtet sich nach dem Gehalt der Schmelzen an Karbonaten und Silikaten und beträgt auf 100 kg Schmelze 20 bis 50 kg. Nach Schacht[44]) ist der reine fette Kalk, der sich nach dem Aufschlämmen möglichst schnell und kompakt setzt, am meisten zur Kaustizierung geeignet. Vor dem Zusatz des Kalkes soll die Lösung so viel wie möglich angewärmt werden. Das Kaustizieren fällt bei sehr konzentrierten Laugen über 1,12 spez. Gew. unvollkommen aus und die Verluste werden groß, weil hierbei schwerlösliche Natronverbindungen in den Kalkschlamm gehen. Um ein vollständigeres Kaustizieren der Laugen zu erreichen, schlägt Schacht[45]) vor, einen Teil des Kalkes durch Strontian zu ersetzen, weil dieses eine viel vollkommenere Umsetzung bewirkt.

---

[43]) Kirchner: Das Papier, III B u. C, S. 105.
[44]) Kirchner: Das Papier, III B u. C, S. 90.
[45]) Schacht: Bericht über die Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, 1908, S. 55.

Die mit dem Kalk behandelte Lauge wird, nachdem sich der Schlamm abgesetzt hat, dekantiert und durch Sand filtriert. Die Schlammrückstände werden wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, ehe sie aus der Fabrik entfernt werden. In den Waschwässern wird die nächste Schmelze gelöst.

In den Kalkrückständen können bis 2,5 Proz. lösliche und 3,7 Proz. unlösliche Natronverbindungen enthalten sein (berechnet als Na_2CO_3 auf trockene Substanz).

Nach Dr. M. Müller hatte ein Kalkschlamm, der mehrere Monate im Freien gelagert hatte, nachstehende Zusammensetzung:

$CaCO_3$ . . .	70,1 Proz.
$CaSO_4$ . . .	2,0 „
CaS	Spur
$Ca(OH)_2$ . . .	8,3 „
H_2O	19,6 „

Als Beispiel für die Zusammensetzung der kaustizierten Laugen (Frischlaugen) können die nachstehenden, von Schacht mitgeteilten Analysen gelten [46]):

1 Liter Lauge von 15° C enthält g					
Na_2CO_3	NaOH	Na_2S	Na_2SO_3	Na_2SO_4	Bé.°
36,00	80,60	13,50	7,25	15,10	17,8°
45,05	77,80	11,25	8,10	12,18	18,5°

Prüfung der Schmelze und der Laugen. 50 g der Schmelze werden in 480 ccm ausgekochtem Wasser von 45° C durch wiederholtes Schütteln gelöst.

1. Unlösliches. Die ganze Lösung wird durch ein gewogenes Filter filtriert. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen und dann mit dem Filter verascht und geglüht.

Das Filtrat und das Waschwasser werden zu einem Liter aufgefüllt, durchgeschüttelt und als Ausgangsmaterial für die folgenden Bestimmungen genommen.

2. Gesamtalkali. 20 ccm werden mit Normalsalzsäure und Methylorange titriert.

3. Natriumhydrat. 40 ccm werden in einem 100 ccm-Kolben erhitzt, mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt, zur Marke aufgefüllt, verkorkt und umgeschüttelt. Sobald sich der Niederschlag gesetzt, werden 50 ccm abpipettiert und mit Normal-HCl titriert. Nach Abzug des hierbei mitbestimmten Na_2S erhält man das NaOH.

4. Natriumsilikat. In 20 ccm wird die SiO_2 in üblicher Weise mit HCl abgeschieden und gewogen.

---

46) Kirchner: Das Papier, III B u. C, S. 110.

5. Natriumsulfat. In dem Filtrat von der SiO_2-Bestimmung wird die Schwefelsäure bestimmt und auf Sulfat umgerechnet.

6. Schwefelnatrium wird in 100 ccm durch Titrieren mit ammoniakalischer Silberlösung bestimmt.

7. Natriumsulfit (schwefligsaures Natron). 100 ccm werden mit Essigsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ N. Jodlölung titriert. Nach Abzug des mitbestimmten Na_2S erhält man das Sulfit.

Das Karbonat erhält man, wenn von dem Gesamtalkali die unter 3., 4. und 6. gefundenen Mengen abgezogen werden.

Für den laufenden Betrieb begnügt man sich gewöhnlich mit den unter 2., 3. und 7. ausgeführten Bestimmungen.

Die Konzentration der zum Kochen verwendeten Lauge richtet sich zunächst nach der Art des Kochens. Wenn dies durch direktes Einführen von Dampf in die Lauge geschieht, so muß, wegen der Verdünnung durch das Kondensationswasser, die Lauge stärker genommen werden, als wenn die Heizung indirekt erfolgt.

Das Ergebnis der Kochung ist abhängig von:

1. Zusammensetzung, Konzentration und Menge der Kochlauge.
2. Druck bzw. Temperatur.
3. Dauer der Einwirkung der Lauge, sowie Bewegung (Zirkulation) der Lauge.
4. Art, Zustand (feucht, harzig) und Zerkleinerung des Holzes.

Natriumhydrat und Sulfid dürften etwa gleich stark aufschließend wirken, das Sulfid greift aber die Zellstoffsubstanz weniger an und gibt daher größere Ausbeute und festere Faser. Das Karbonat wird, so lange Hydrat noch enthalten ist, fast chemisch unwirksam sein, physikalisch wirkt es durch Änderung der Konzentration und der Dampfspannung. Mit Karbonat allein läßt sich Holz kaum durch eine einzige Kochung aufschließen, hauptsächlich wohl, weil die Zersetzungsprodukte des Lignins darin schwer löslich sind; durch wiederholtes Kochen mit frischer Lösung nach Auswaschen der Zersetzungsprodukte läßt sich auch mit Soda reiner Zellstoff herstellen. Das Sulfat dürfte chemisch vollkommen unwirksam und physikalisch vorwiegend schädlich sein.

Schwache Laugen sollen größere Ausbeute und festeren Stoff geben, sie beanspruchen aber entweder längere Kochdauer oder erhöhten Druck und sind, weil sie einen größeren Verbrauch an Heizmaterial bedingen, weniger wirtschaftlich als konzentrierte. Von der Kochlauge wird fast immer nur so viel genommen, daß das Holz vollkommen bedeckt wird.

Mit Laugen von 10° Bé und bei 9 bis 10 Atm. dauert das Kochen 5 bis 6 Stunden. Durch Änderung eines der maßgebenden Faktoren: Druck, Zeit und Konzentration lassen sich die beiden anderen innerhalb sehr weiter Grenzen verschieben. Trockenes Holz wird vorgezogen, weil es geringere Konzentration der Lauge verlangt und

weniger verdünnte Ablaugen liefert. Wichtig ist, daß das Holz einer Kocherfüllung in bezug auf das Alter der Bäume, Dicke und Harzgehalt möglichst gleichartig ist, weil sonst der Zellstoff splittrig oder die Ausbeute gering wird. Für die Gleichmäßigkeit und Ausbeute ist eine gleichmäßige Zerkleinerung des Holzes von Wichtigkeit.

Chemische Vorgänge beim Aufschließen nach dem Soda- und Sulfatverfahren. Die meisten Produkte, die sich beim Aufschließen des Holzes bilden und von der Lauge in Lösung gehalten werden, sind ihrer Zusammensetzung nach noch unbekannt und haben keine technische Verwendung gefunden. Sie haben mehr oder weniger ausgeprägten Säurecharakter und lassen sich deshalb durch Ansäuren der Ablauge ausfällen. Tessié du Motay hat bereits 1871 ein Patent auf das Ausfällen mittels Kohlensäure genommen (Br. P. 1725), das jedoch wegen der Schwierigkeit, mit der das Abtrennen des Niederschlages ohne große Alkaliverluste verbunden war, keine praktische Bedeutung bekommen hat. Nach Rinman[47]) soll der Niederschlag, wenn die Ablauge durch Zusatz von Salzen oder Hydroxyden auf eine bestimmte Dichte gebracht wird und das Einleiten der Kohlensäure bei etwa 75° C vorgenommen wird, in leicht filtrier- und auswaschbarer Form ausfallen. Rinman nennt die mit Kohlensäure ausfällbaren Bestandteile Ulminstoffe und die nur mit stärkeren Säuren fällbaren Ulminsäuren. In der Ablauge von Kiefernholz beträgt die Menge der Ulminstoffe etwa 40 Proz. vom Gewicht des absolut trockenen Holzes.

Das in dem Holz enthaltene Harz befindet sich in der Ablauge als Harzseife und würde, wenn das Abscheiden in wirtschaftlicher Weise gelänge, bei der Herstellung des Zellstoffes aus harzreichen Hölzern ein wertvolles Nebenprodukt bilden.

Von den flüchtigen Bestandteilen sind Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniumkarbonat, Ammoniak, Methylsulfid, Methyldisulfid, Methylmerkaptan, Aceton, Methylalkohol, Terpentin und ein Öl vom Kochpunkt 110° ermittelt worden. Das Terpentinöl wird schon seit Jahren gewonnen und statt des gewöhnlichen Terpentins verwendet. Das nach dem Sulfatverfahren gewonnene Öl muß jedoch, um es von dem unangenehmen Geruch zu befreien, durch Destillation und Behandlung mit Säuren vorher gereinigt werden.

Nach Bergström und Fagerlind[48]), die sich eingehend mit der Bestimmung und Gewinnung der gasförmigen Nebenbestandteile beschäftigt haben, erhält man beim Abblasen des Kochers für die Tonne Stoff aus Kiefernholz: 4,8 kg Methylalkohol, und es ist anzunehmen, daß während des ganzen Kochvorganges sich etwa 18 kg bilden. Aceton wird nur in geringer Menge gebildet (etwa 1 bis 2 Proz.

[47]) Rinman: Papierzeitung (1910), 10. Febr.

[48]) Bergström und Fagerlind: Der Papierfabrikant (1909), S. 7, 27, 78, 104, 129.

gelassen. Eindampfen der Ablauge wird nur dann vorgenommen, wenn die Menge des vorbeifließenden Wassers zu gering ist, um eine genügende Verdünnung des Abwassers zu bewirken.

Geschichtliches. Die Verwendung der schwefligen Säure zur Aufschließung des Holzes wurde zuerst von dem Amerikaner Tilghman im Jahre 1866 vorgeschlagen[60]), das Verfahren aber nicht soweit ausgebildet, daß es praktische Bedeutung erlangte. Brauchbare Handelsware wurde erst Mitte der 70er Jahre von Ekman in Bergwik in Schweden hergestellt. Ekman, welcher Magnesiumsulfit verwendete, hielt jedoch sein Verfahren lange geheim und nahm erst 1881 ein Patent darauf. Das Verdienst, dem Sulfitverfahren allgemeine Verbreitung verschafft zu haben, gebührt Professor Alexander Mitscherlich, der bereits 1878 sein Patent erhielt. Die nach Kellner, Graham, Franke und Flodquist genannten Sulfitverfahren unterscheiden sich nur in der Apparatur und den Einzelheiten der Ausübung von dem Mitscherlichschen.

Nach dem Sulfitverfahren werden hauptsächlich Fichte und Tanne verarbeitet, von der Kiefer kann nur das Splintholz verwendet werden und Laubhölzer spielen nur eine untergeordnete Rolle. An die Güte des Holzes werden größere Ansprüche gestellt als für das Soda- und Sulfatverfahren, sonst ist die Vorbereitung genau dieselbe.

a) Herstellung der Bisulfitlösung.

Das Schwefeldioxyd, SO_2 (Schwefligsäureanhydrid, in der Praxis meistens schweflige Säure genannt), wird durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies erzeugt. Die Verwendung des Schwefels ist bequemer und die Anlage für die Verbrennung einfacher und weniger Platz beanspruchend als die für Kies. Maßgebend für die Wahl des Materials ist jedoch der Preis und die Lage der Fabrik. Viele Anlagen sind sowohl für Schwefel wie für Kies eingerichtet und verwenden, je nach der Preislage, das eine oder das andere Material.

In Ausnahmefällen wird auch flüssiges Schwefeldioxyd von chemischen Fabriken bezogen und zur Herstellung der Bisulfitlösung verwendet.

Die Öfen für die Verbrennung des Schwefels sind meistens aus Gußeisen und mit Wasserkühlung versehen, die das Überhitzen und Sublimieren des Schwefels verhindert. Die Verbrennungsluft wird, je nach der Art der Absorptionsanlage, dem Ofen durch natürlichen Zug, Eindrücken oder Durchsaugen zugeführt.

Die Öfen für die Verbrennung des Schwefelkieses (der Pyrite) sind dieselben wie die in der Schwefelsäurefabrikation verwendeten und wird deshalb wegen der Bauart und des Betriebes dieser Öfen

60) Engl. P. Nr. 2924, siehe Hofmanns Handbuch Bd. II, S. 1418.

auf den Abschnitt über Schwefelsäurefabrikation hingewiesen. Außer den gewöhnlichen Röstöfen für Stückkies werden häufig für Feinkiese der Malétra-Schaffnersche und insbesondere der Herreshoff-Ofen verwendet. Bei der Herstellung der Sulfitlösung muß noch sorgfältiger als bei der Schwefelsäuredarstellung auf die Beseitigung des Flugstaubes geachtet werden und daher müssen die Flugstaubkammern reichlich bemessen und zweckmäßig angeordnet sein.

Zusammensetzung der Röstgase.

Unter der Voraussetzung, daß der Schwefel ohne Überschuß von Luft und ohne gleichzeitige Bildung von Schwefelsäure verbrannt werden kann, würde das Verbrennungsgas aus rund 21 Volumproz. Schwefeldioxyd (SO_2) und 79 Volumproz. Stickstoff (N) bestehen.

Beim Verbrennen von Schwefelkies wird Sauerstoff nicht nur zum Oxydieren des Schwefels, sondern auch zum Überführen des Eisens in Oxyd verbraucht:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = 4\,SO_2 + F_2O_3.$$

Der Höchstgehalt an SO_2 wird deshalb hier nur rund 16 Volumprozent betragen. In der Praxis, wo man zur Vermeidung unvollständiger Verbrennung und Sublimation des Schwefels mit Luftüberschuß arbeiten muß, erreicht man bei Verwendung von Schwefel nur 16 bis 18 und bei Kies 10 bis 12 Volumproz. in den Röstgasen.

Der Hauptvorzug des aus Schwefel erzeugten Gases ist größere Konzentration und geringerer Gehalt an Schwefelsäure, wodurch die Absorption leichter vor sich geht und die Entstehung der für den Betrieb störenden Sulfate herabgemindert wird.

Die für die Lösung verwendeten Basen sind Kalk und Magnesia. Als Rohmaterial kommen Kalkstein (Calciumkarbonat), Dolomit (Calcium-Magnesium-Karbonat) und Magnesit (Magnesiumkarbonat) in Frage. Sie werden sowohl als Karbonate wie gebrannt und gelöscht als Oxydhydrate verwendet. Magnesia hat vor Kalk den Vorzug, ein in Wasser leicht lösliches Sulfat zu bilden, das nicht wie der Gips (Calciumsulfat) sich auf die Faser niederschlägt; wegen des häufigeren Vorkommens wird jedoch der Kalk häufiger verwendet. In der aufschließenden Wirkung ist zwischen Calcium- und Magnesiumbisulfit kein merkbarer Unterschied.

Die Absorption der schwefligen Säure von den Basen erfolgt entweder in hohen Türmen oder in einem System von Kammern.

Die Türme, wovon stets zwei oder mehrere zur Aufrechterhaltung eines ununterbrochenen Betriebes nötig sind, haben eine Höhe bis zu 35 m und werden in der Regel aus kienigem Holz hergestellt. Auf dem Boden des Turmes ist ein kleiner Behälter für die Lösung, die

[51]) Maßanalyse S. 97.

hier die groben Verunreinigungen absetzt, ehe sie nach dem Klär- und Sammelbehälter fließt (Abb. 83). In einiger Höhe über dem Boden befindet sich ein starker Holzrost, auf dem die Kalksteinfüllung des Turmes ruht. Oben auf der Öffnung steht der Wasserbehälter, aus dem das Wasser dauernd über die Füllung des Turmes rieselt. Die von den Öfen kommende schweflige Säure tritt, nachdem sie abgekühlt worden ist, am unteren Ende des Turmes ein und steigt zwischen den

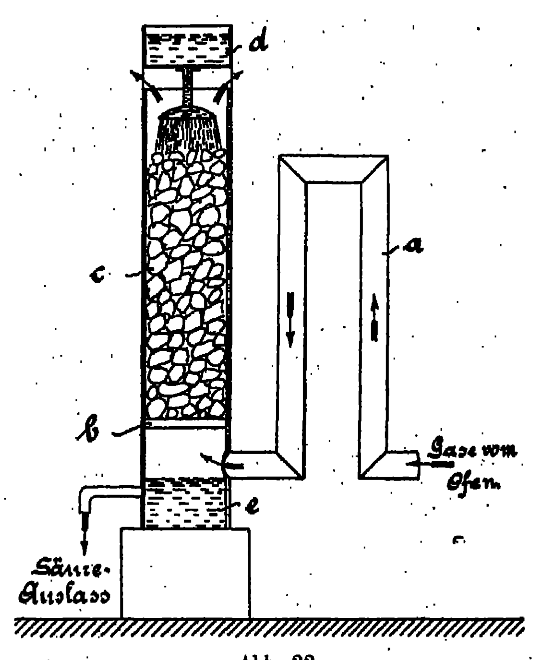


Abb. 83
Säureturm.
a) U-förmiges Kühlrohr. b) Holzrost. c) Kalksteinfüllung. d) Wasserbehälter mit Brause. e) Säurebehälter.

vom Wasser benäßten Steinen in die Höhe, wobei sie allmählich so vollkommen absorbiert wird, daß die aus der oberen Öffnung entweichenden Gase nur ganz geringe Mengen SO_2 enthalten. Die von dem Wasser aufgenommene SO_2 verbindet sich unter Austreibung der Kohlensäure mit dem Kalk, zunächst zu unlöslichem Monosulfit und dann zu leichtlöslichem Bisulfit, als welches es von der Schwefligsäurelösung nach dem Boden des Turmes gespült wird. Durch Regelung der Wasserzuführung nach der Menge der in den Turm tretenden SO_2 gelingt es, die gewünschte Konzentration der Lösung ziemlich genau innezuhalten. Die Türme arbeiten fast immer mit natürlichem Zug, d. h. die Fortbewegung der Gase ist von dem Unterschied de

Temperatur im Turme und in der umgebenden Luft abhängig. Von Vorteil für den Zug ist es ferner, daß die Absorption der SO_2 möglichst weit nach unten im Turme stattfindet, weil die Gassäule dadurch leichter wird. Eine Folge von diesen Bedingungen für den Zug ist, daß die Türme bei hohen Luft- und Wassertemperaturen schwer zu betreiben sind.

Bei Verwendung von Kammerapparaten (Abb. 34) werden die Verbrennungsgase durch eine Anzahl mit Kalkstein und Wasser oder Kalkmilch beschickter Gefäße so lange gedrückt oder gesaugt, bis die

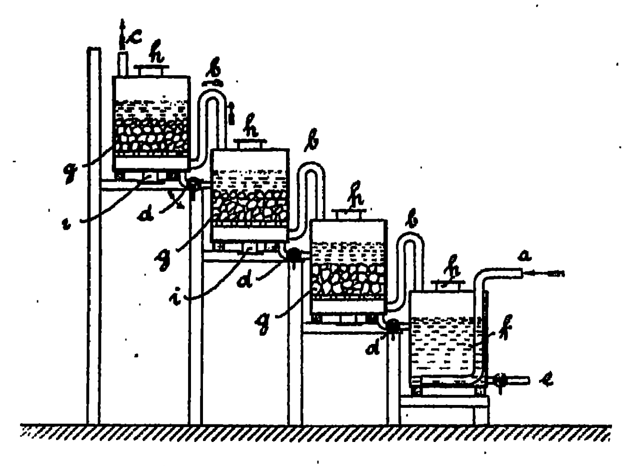


Abb. 34

Kammerapparat zur Herstellung der Bisulfitlösung.

a) Zuleitungsrohr für die schweflige Säure. b) U-Rohre, durch die die Gase nach der nächsthöher gelegenen Kammer gelangen. c) Auslaß für die nicht absorbierten Gase. d) Rohre mit Ventil, durch die die Lösung nach der unteren Kammer abgelassen wird. e) Ablaß für die fertige Lösung. f) Fertige Lösung. g) Steinfüllung. h) Mannlöcher. i) Öffnungen zur Entfernung des Schlammes.

Flüssigkeit in dem Gefäß, in das die Gase zuerst eintreten, die gewünschte Zusammensetzung hat. Ist dies der Fall, so wird sie nach dem Vorratsgefäß abgelassen und die Lösung aus dem folgenden Gefäß hineingelassen usw. Bei Verwendung von Kalkmilch sind die Gefäße zuweilen mit Rührwerk versehen (Bottichapparate).

Die Vorzüge der Kammerapparate vor den Türmen sind folgende: Unabhängigkeit von der Witterung, vollständige Absorption der schwefligen Säure, bessere Ausnutzung des Kalkes und endlich die Möglichkeit, Konzentration und Zusammensetzung der Lösung nach Belieben innehalten zu können. Die Türme haben den Vorzug, daß sie keine Kraft für die Bewegung der Verbrennungsgase brauchen.

Die zum Kochen benutzten Bisulfitlösungen haben eine Stärke von 3 bis 6° Bé. Da die Lösungen bei gleicher Stärke sehr verschieden

zusammengesetzt sein können, so wird im Betriebe nicht nur das spezifische Gewicht (bzw. die Grade nach Baumé), sondern auch durch Titrieren die Menge der freien und gebundenen schwefligen Säure (als Anhydrid, SO_2) zu jeder Kochung bestimmt. Die übrigen Hauptbestandteile: Kalk oder Magnesia, sowie die in geringer Menge enthaltenen ständigen (Gips, Eisen, Tonerde) oder zufälligen (Schwefel usw.) Verunreinigungen werden nur, wenn besondere Gründe vorliegen, ermittelt.

Abgesehen von den in normalen Fällen nur in geringen Mengen enthaltenen Nebenbestandteilen enthält die Lösung Calciumbisulfit und freies in Wasser gelöstes Schwefeldioxyd: $Ca(HSO_3)_2 + SO_2$.

Die Hälfte der in dem Bisulfit enthaltenen schwefilgen Säure entweicht beim Kochen oder längeren Stehen im offenen Gefäß unter Abscheidung von unlöslichem Monosufit ($CaSO_3$) und wird beim Versetzen der Lösung mit Alkali in gleicher Weise wie das freie SO_2 von diesem gebunden oder neutralisiert. Aus diesem Grunde bezeichnet man in der Praxis die Hälfte der in dem Bisulfit enthaltenen schwefligen Säure zusammen mit der wirklich freien Säure als freie Säure und die andere Hälfte, die zur Bildung des Monosulfits nötig ist, als gebundene Säure. Für die Praxis ist folglich freie Säure gleichbedeutend mit neutralisierbarer Säure.

Analyse der Sulfitlösung. Nach Winkler[52]) werden 25 ccm Lösung mit ausgekochtem Wasser zu 500 ccm verdünnt und davon für die Bestimmung der schwefligen Säure 5 ccm nach Verdünnen mit etwas Wasser mittels $^1/_{100}$ N-Jodlösung titriert (1 ccm Jodlösung entspricht 0,00032 g SO_2). Zur Bestimmung der neutralisierbaren (sog. freien) SO_2 werden 50 ccm der verdünnten Lösung mittels $^1/_{10}$ N-Natriumhydrat und Phenolphthalein als Indikator titriert (1 ccm $^1/_{10}$ NaOH entspricht 0,0032 g SO_2). Nach Abzug der so gefundenen neutralisierbaren SO_2 von der mit Jod ermittelten Gesamtmenge SO_2 erhält man die gebundene (Monosulfit entsprechende) Menge: diese verdoppelt gibt die als Bisulfit enthaltene SO_2. Zieht man endlich die als Bisulfit enthaltene von der Gesamtmenge ab, so erhält man die wirklich freie schweflige Säure als Rest.

Enthält der zur Bereitung der Lösung verwendete Kalkstein keine oder nur geringe Mengen Magnesia, so läßt sich der Kalkgehalt der Lösung aus der Menge des gebundenen SO_2 berechnen:

$$SO_2 : CaO = 64 . 56, \text{ folglich } CaO = {}^7/_8 . SO_2.$$

Die direkte Bestimmung des Kalkes, sowie von Magnesia, Eisen, Ton, Schwefelsäure usw. erfolgt nach den üblichen Methoden.

---

52) Winkler: Maßanalyse, S. 97.

Beispiele der Zusammensetzung von Bisulfitlösungen[53]).

Bé°	SO_2 % gesamt	SO_2 % frei	SO_2 % gebunden	SO_3 %	CaO %	MgO %	FeO %	Mitgeteilt von
3	1,826	1,128	0,698	—	—	—	—	Prof. Harpf
4,5	3,397	2,098	1,299	0,176	1,079	0,021	Spur	" "
4,5	3,240	2,151	1,089	0.076	1,006	—	—	Prof. Kirchner
5,8	4,230	2,540	1,690	0,089	—	—	—	" "

b) Das Kochen.

Die Kocher sind aus Eisen- oder Stahlblech und mit einer inneren Auskleidung versehen, die das Blech gegen den Angriff der schwefligen Säure schützt. Die Bekleidung bestand früher fast ausschließlich aus 8 bis 10 mm starkem Bleiblech, welches mittels Spannringen gegen die Kocherwandung gedrückt wurde. Das Blei widersteht dem Angriff der schwefligen Säure gut, aber weil dessen Ausdehnung viel größer ist als die des Eisens, wirft es bald Falten und erhält Risse, durch welche die Kochflüssigkeit zu dem äußeren Eisenmantel dringen kann. Damit dieses Durchdringen bemerkt wurde, ehe die Säure großen Schaden angerichtet hatte, war der Eisenmantel an zahlreichen Stellen mit Löchern versehen, die die undichte Stelle sofort verriet. Wegen dieser Unzuträglichkeiten werden die Kocher jetzt mit hartgebranntem, säurefestem Klinker und Zement, Schamottemehl und Wasserglas als Mörtel ausgemauert. Die Fugen werden mit dem gegen schweflige Säure sehr widerstandsfähigen Glyzerin-Bleiglättekitt verschmiert.

Statt der Ausmauerung oder Bleibekleidung wird auch die Salomon-Brünggersche Schutzkruste[54]) verwendet. Um diese zu erhalten, wird der mit Bleisulfit- oder Gipslösung gefüllte Kocher von außen erhitzt und hierdurch eine widerstandsfähige Kruste erzeugt, die bei zweckmäßiger Leitung des Kochens sich von selbst erneuert und das Eisen vollständig vor dem Angriff der Kochflüssigkeit schützt.

Die Kocher werden stehend oder liegend, sowie fest oder drehbar verwendet (Abb. 35). Die stehenden, festen sind die zur Zeit am meisten bevorzugten, weil sie das bequemste Füllen und Leeren gestatten. Der Inhalt der Kocher wechselt von etwa 20 bis 200 cbm. Ein Kocher von 100 cbm Inhalt kann etwa 50 rm (= 33 fm) Holz und 70 cbm Bisulfitlösung aufnehmen.

Das Heizen geschieht durch Dampf, der entweder einen Dampfmantel um den Kocher erfüllt oder durch eine Rohrleitung im Inneren des Kochers strömt (indirekte Heizung), oder endlich in den Inhalt des Kochers eingeleitet wird, wo er zu Wasser kondensiert, sich mit

[53]) Kirchner: Das Papier, III B u. C., S. 125.
[54]) D. R. P. Nr. 50.789. — Dingl. pol. Journ. 1892, Bd. 285, S. 150.

der Lauge vermischt und diese verdünnt (direkte Heizung). Zuweilen werden auch beide Arten Heizung für einen Kocher gleichzeitig oder nacheinander verwendet.

Der Verlauf des Kochens ist der folgende: Durch das obere Mannloch (bei liegenden Kochern sind zwei oder drei vorhanden) werden

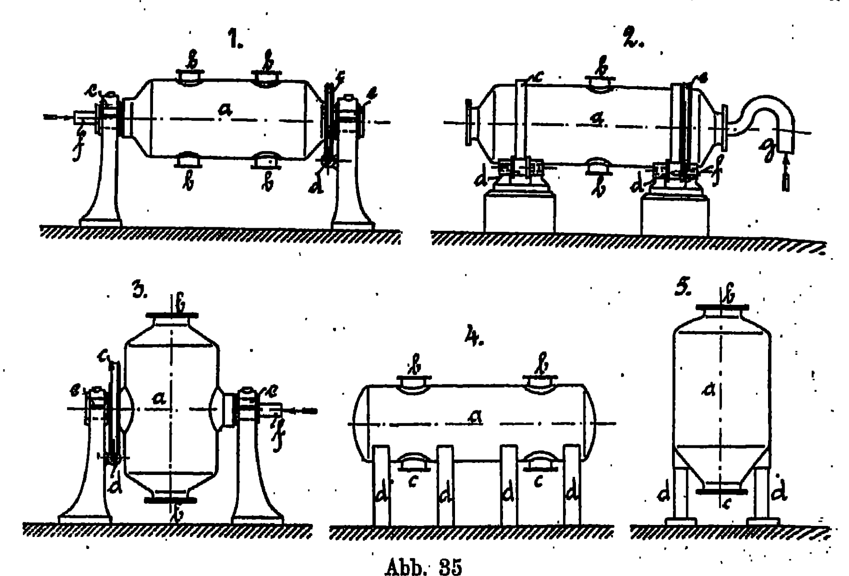


Abb. 35
Kocher für Sulfitzellstoff.

1. Liegender, drehbarer Kocher: a) Kocherkörper. b) Mannlöcher. c) und d) Antrieb. e) Lager. f) Dampfeinlaßrohr.
2. Liegender, drehbarer Kocher: a) Kocherkörper. b) Mannlöcher. c) Tragringe. d) Stützrollen. e) und f) Antrieb. g) Dampfeinlaßrohr.
3. Auf Seitenzapfen rotierender Kocher: a) Kocherkörper. b) Mannlöcher. c) und d) Antrieb. e) Lager.
4. Liegender, fester Kocher: a) Kocherkörper. b) und c) Mannlöcher. d) Pfeiler.
5. Stehender, fester Kocher: a) Kocherkörper. b) und c) Mannlöcher. d) Pfeiler.

die Holzspäne aus dem über dem Kocher stehenden Vorratsraum eingefüllt, bis sie den ganzen Innenraum ausfüllen; nach Schließen des Deckels wird, um die Luft auszutreiben, Dampf eingeleitet (Dämpfen) und nach Absperren des Dampfes die Bisulfitlösung eingelassen. Durch die kalte Lösung wird der Dampf kondensiert und dadurch ihr Eindringen in die Späne befördert. Bei stillstehenden Kochern muß so viel Lösung eingelassen werden, daß die durch das Dämpfen zusammengesackten Späne vollständig bedeckt sind; für die sich drehenden genügt eine geringere Menge, weil die Späne hier nie Gefahr laufen, trocken zu liegen. Nun wird bei vollständig geschlossenem Kocher so lange angeheizt, bis der Druck etwa 4 Atm. erreicht hat. Je nachdem die Lösung mehr oder weniger freie Säure enthält, beträgt hierbei die Temperatur im Kochen 100 bis 110° C. Damit die Temperatur auf die

(Abb. 37), der aus einem geneigten, an beiden Enden offenen Zylinder aus Holzstäben besteht. Der 2 bis 3 m lange Zylinder dreht sich

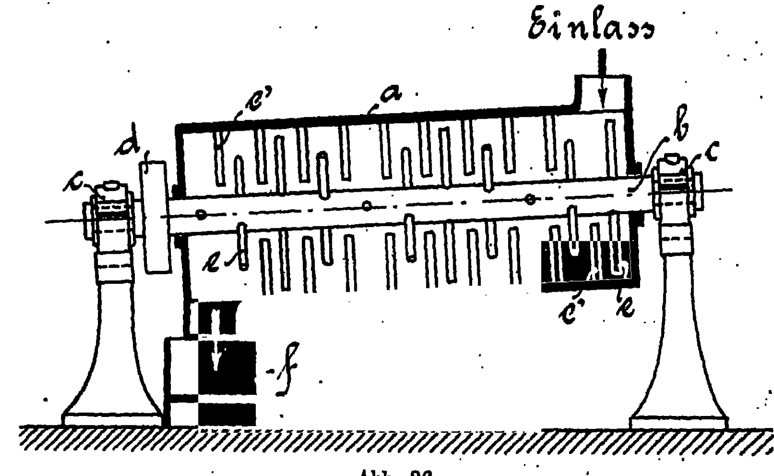


Abb. 36
Quirl (Separator).
a) Fester Mantel. b) Quirlwelle. c) Lager. d) Antrieb. e) Quirlstäbe auf der Welle. e) Quirlstäbe am Mantel. f) Stoffrinne.

langsam um seine Achse und läßt die aufgeschlossenen Fasern durch die zwischen den Stäben gelassenen Schlitze durch; die Äste und Splitter werden dagegen zurückgehalten, bis sie nach dem unteren

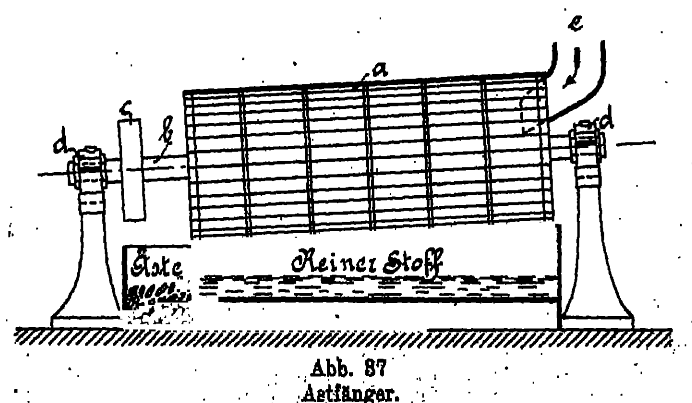


Abb. 37
Astfänger.
a) Zylinder aus Holzstäben. b) Welle. c) Antrieb. d) Lager. e) Stoffeinlauf.

Ende des Zylinders gelangen und dort, getrennt von dem guten Stoff, herausfallen. Von dem Astfänger fließt der Stoff in eine lange Rinne (Sandfang), dessen Boden dicht mit Querstäben besetzt ist. Bei dem

langsamen Fließen des dünnen Stoffes fallen Sand, Gips und Astteile zu Boden und sammeln sich in den Räumen zwischen den Stäben. Der Stoff ist nun bis auf einige leichte, mit dem Stoff schwimmende Splitter und Faserknötchen rein und diese werden beim Passieren des Stoffes durch die Knotenfänger zurückgehalten.

Der Knotenfänger besteht aus einer oder mehreren mit feinen Schlitzen versehenen Metallplatten. Nach Form und Anordnung dieser Platten unterscheidet man Plan- und Zylinderknotenfänger. Erstere bestehen gewöhnlich aus einem wagerechten, niedrigen Kasten, dessen Boden aus der geschlitzten Platte gebildet wird. In diesen Kasten, der in einem zweiten, größeren Kasten aufgehängt ist und durch eine Schüttelvorrichtung in steter auf- und niedergehender Bewegung gehalten wird, fließt der von dem Sandfang kommende Stoff, dringt durch die Schlitze in den unteren Kasten und gelangt von diesem nach der Entwässerungsmaschine; die Splitter und Knoten bleiben auf der Schlitzplatte zurück und werden von Zeit zu Zeit von dieser entfernt. Von den Planknotenfängern gibt es zahlreiche Ausführungen mit schräg oder senkrecht stehenden Platten.

Die Zylinderknotenfänger haben einen aus Schlitzblechen bestehenden Mantel, der sich in einem Trog mit halbkreisförmigem Querschnitt langsam dreht. Die Enden der Zylinder sind mit weiten hohlen Zapfen versehen, die durch Stopfbüchsen an den Endflächen des Troges abgedichtet sind. Der Stoff wird in den Trog eingelassen, fließt durch die Schlitze in das Innere des Zylinders und von dort durch die hohlen Zapfen in die Ablaufrinne. Durch ein unter dem Zylinder befindliches Schüttelblech wird der Stoff in dauernder Bewegung gehalten. In dem Zylinder liegt ein Spritzrohr, dessen Wasserstrahlen die Schlitze rein halten und die an dem Zylinder haftenden Splitter und Knoten in die über dem Zylinder liegende Fangrinne spritzen.

Die Entwässerung des Stoffes erfolgt in gleicher Weise und mit denselben Vorrichtungen wie bei dem Holzschliff.

Der Kraftbedarf einer Sulfitzellstoffabrik mit 10 000 Tonnen Jahreserzeugung beträgt[56]) etwa 700 Pfk., für das Kochen sind rund 4 Tonnen und für das Trocknen 8 Tonnen Dampf auf 1 Tonne lufttrockenen Stoffes nötig.

Zu einer Tonne Zellstoff sind nötig: 4,5 Festmeter = 210 kg Fichtenholz, Füllraum 12 cbm, Kochflüssigkeit 8,5 cbm, 220 kg Kalkstein, 180 kg Schwefel (von dem Schwefel werden etwa 80 kg wiedergewonnen, so daß nur etwa 100 kg als verbraucht zu betrachten sind[57]).

C h e m i s c h e V o r g ä n g e b e i d e m A u f s c h l i e ß e n n a c h d e m S u l f i t v e r f a h r e n. Über die chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren sind verschiedene Theorien aufgestellt worden, von denen jedoch keine als vollkommen befriedigend angesehen werden

---

[56]) S m ä r t: Teknisk Tidskrift, 1910, S. 45.
[57]) K i r c h n e r: Das Papier, III B u. C, S. 362.

kann. Nach Dr. Arthur Klein, der die wichtigsten Versuche zur Erklärung des Aufschließens zusammengestellt und besprochen hat[58]), wurde von Tilghman angenommen, daß die Holzsubstanz durch die schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure reduziert wird. Harpf wies nach, daß dies nicht zutrifft, sondern eher eine Reduktion der schwefligen Säure stattfindet.

Tollens, Lindsey und Streeb wiesen nach, daß sich aus dem Lignin ligninsulfosaurer Kalk von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{39}(CH_3)_3S_2O_{22}Ca_2$$

bildet.

Klason nimmt an, daß der Lignylalkohol, der einen ungesättigten Komplex enthält, Schwefligsäure bindet. Außerdem würde eine Polymerisation zu $C_{36}H_{40}O_{12}$ und die Bildung eines wasserlöslichen sulfosauren Kalksalzes: $C_{18}H_{19}O_8SC_{1/2}$ stattfinden.

Croß und Bevan nehmen an, daß primär eine hydrolytische Spaltung des Zelluloseligninesters und sekundär eine Zersetzung des Lignins stattfindet, wobei aldehydartige Verbindungen sich bilden, welche sich mit Bisulfit zu wasserlöslichen Doppelverbindungen umsetzen. Ferner sollen auch sulfonsaure Salze entstehen.

Dr. Klein hält die letzte Auffassung für die beste, nimmt aber an, daß außer dem hydrolytischen Abbau andere Vorgänge wie: Esterbildung, Kondensation des Bisulfits mit Aldehyd- oder Ketongruppen, Anlagerung an eine Doppelbindung oder endlich Sulfierung möglich sind.

Ablauge. Die Ablauge ist eine gelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit, welche beim Eindampfen 8 bis 12 Proz. Rückstand liefert. Der Rückstand enthält etwa 90 Proz. organische Bestandteile und fest gebundenes Wasser (bei 110° C nicht austreibbar) sowie 10 Proz. Asche.

Der organische Teil besteht zum größten Teil aus Ligninsulfosäure oder ähnlichen schwefelhaltigen Verbindungen. In geringen Mengen sind Harzsäuren, Dextrose, Mannose, Pentose, Holzgummi und Furfurol nachgewiesen.

Die Asche enthält in der Hauptsache Kalk bzw. Magnesia und Schwefelsäure; Eisen, Mangan und Tonerde sind mehr zufällige Bestandteile.

Der in der Ablauge enthaltene Schwefel ist zum größten Teil organisch gebunden, der Rest als Sulfat, Sulfit und freier Schwefel vorhanden. Der Gehalt an freiem Schwefel ist in der Ablauge von normalen Kochungen nur sehr gering, kann aber bei fehlgeschlagenen eine beträchtliche Höhe erreichen. Nach Klason[59]) kann die Schwefelbildung bei zu hoher Kochtemperatur durch eine Zersetzung der schwefligen Säure bedingt sein: $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$. Aber wenn

---

[58]) Klein: Bericht über die Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, 1908, S. 47.

[59]) Klason: Papierzeitung (1910), S. 875.

die Bisulfitlösung, etwa infolge von Sublimation, bereits eine gewisse Menge freien Schwefels enthält, so kann durch die Bildung von Thio-, Dithion- und Trithionsäuren eine weitgehende Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel auch bei der normalen Kochtemperatur stattfinden. Da die Umsetzung der schwefligen Säure mit dem Schwefel bei der normalen Kochtemperatur nur dann stattfindet, wenn der Schwefelgehalt 250 mg im Liter beträgt, so ist die Gefahr einer Schwefelbildung und des Mißlingens der Kochung nur dann vorhanden, wenn die Bisulfitlösung von Schwefel stark getrübt ist. Viel gefährlicher als Schwefel ist etwaiges durch selenhaltige Kiese in die Lauge gelangtes Selen, weil seine schädliche Wirkung etwa 500mal stärker ist als die des Schwefels. Viele fehlgeschlagene Kochungen werden, besonders in Schweden, wo man oft selenhaltige Kiese verwendet, auf die Wirkung des Selens zurückgeführt.

Da sich aus der Sulfitablauge weder Schwefel noch Kalk wiedergewinnen lassen und auch für die organischen Bestandteile keine lohnende Verwendung gefunden worden war, so ließ man, wo die Wasserverhältnisse es gestatteten, die Ablauge, nachdem sie mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt und zuweilen auch mit Kalk neutralisiert worden war, in den Fluß laufen. Nur wenn die nötige Verdünnung (etwa 1000fache) beim Vermischen mit dem Flußwasser nicht erreicht werden konnte oder das Ablassen der Ablauge aus anderen Gründen nicht gestattete, wurde sie eingedampft und verbrannt oder man suchte sie im ursprünglichen Zustande oder eingedickt technisch zu verwerten. Während des Krieges ist jedoch hierin eine Änderung eingetreten, indem ein beträchtlicher Teil der auf 500 000 Tonnen im Jahr geschätzten Sulfitablauge nach Entfernung des überschüssigen Kalks und Eindicken als Kleb-, Gerb- und Schmiermittel, sowie für viele andere Zwecke Verwendung fand. Auch die Verarbeitung des in der Sulfitlauge enthaltenen Zuckers auf Alkohol nach dem Verfahren von W a l l i n[60]) und anderen, die früher aus steuertechnischen Gründen in Deutschland und anderen Ländern nicht vorgenommen werden konnte und daher nur in einigen schwedischen Fabriken stattfand, geschieht zur Zeit in vielen großen Fabriken aller Länder. Es werden hierbei erhebliche Mengen Alkohol gewonnen und dadurch entsprechende Mengen Kartoffeln und Getreide für Nahrungszwecke gespart. Die Ablauge ist auch nach der Entfernung des Zuckers für die obengenannten Verwendungszwecke geeignet, kann aber auch nach dem Verfahren von S t r e h l e n e r t (D. R. P. 310 819) zur Gewinnung eines wertvollen Brennstoffes, „Sulfitkohle" verwendet werden.

Die in den Ablaugen enthaltenen Fasern (etwa 2 Proz. von dem Zellstoff) sind, weil sie sich unterhalb der Fabrik auf dem Grund und an den Ufern der Flüsse absetzen, in Verwesung übergehen oder sonst eine ungünstige Wirkung auf die Lebens- und Fortpflanzungs-

---

[60]) Norweg. Pat. 18 6887. Chemikerzeitung, Repert. 1909, S. 251.

bedingungen der Fische ausüben, oft mehr störend als die gelösten Bestandteile. Da das Wegschwimmen der Fasern einen direkten Verlust von Zellstoff bedeutet, so sucht man schon aus wirtschaftlichen Gründen sie möglichst mittels sog. Stoffänger oder in Klärbassins vollständig aufzufangen.

Strohstoff und Strohzellstoff.

Der Strohstoff wird durch Kochen von geschnittenem Stroh mit Kalkmilch bei 3 bis 4 Atm. und nachträgliche kräftige mechanische Behandlung auf Kollergängen und im Holländer gewonnen. Die so gewonnene gelbe, aus chemisch nur halbaufgeschlossenen Fasern bestehende Stoffmasse wird zur Herstellung der bekannten Strohpapiere und Strohpappen verwendet.

Der Strohzellstoff (Strohzellulose) wird durch Kochen des sorgfältig von Unkraut gereinigten Strohs nach dem Soda-, Sulfat- oder Sulfitverfahren, nach letzteren jedoch nur ausnahmsweise, hergestellt. W. Schacht kocht mit einer Natriumhydrat, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat enthaltenden Lauge.

Das Stroh wird auf Häckselmaschinen in Stückchen von 8 bis 30 mm zerschnitten und das Häcksel in einer Getreidereinigungsmaschine von den Knoten befreit. Das Kochen dauert bei 4 bis 5 Atm. 5 bis 8 Stunden und die Konzentration der Lauge beträgt 8 bis 10° Bé. (auf 100 kg Stroh 8 bis 12 kg NaOH). Zum Bleichen werden 10 bis 15 Proz. Chlorkalk verwendet.

Der Strohzellstoff wird nur in gebleichtem Zustande verwendet und zeichnet sich durch große Weiße und Reinheit aus. Wegen einer gewissen Härte und Brüchigkeit des nur aus Strohzellstoff bestehenden Papiers wird er meistens als Zusatz zu Lumpen- und Holzzellstofffasern verwendet und verleiht als solcher dem Papier schöne Durchsicht und guten Griff.

Das Aufschließen des Espartos erfolgt durch Kochen nach dem Soda- oder Sulfatverfahren in fast gleicher Weise wie beim Stroh, jedoch fällt das Schneiden zu Häcksel für Esparto weg.

II. Zubereiten des fertigen Stoffes.

Der fertiggemahlene Stoff muß je nach den inneren und äußeren Eigenschaften, die das herzustellende Papier besitzen soll, verschiedenen Behandlungen unterworfen werden, ehe man die Fasern zum Blatt vereinigt.

1. Mischen.

Da in der Regel von jedem Papier mehrere Eigenschaften gleichzeitig verlangt werden, die nicht durch die Anwendung eines Fasermaterials oder einer Behandlungsart erreicht werden können, so muß man versuchen, das Ziel durch Verwendung geeigneter Mischungen

der vorrätigen Faserstoffe zu erreichen. Hierbei ist es nun die Kunst, die Wahl so zu treffen, daß alle gewünschten Eigenschaften erreicht werden, ohne daß man, um die eine zu erhalten, die anderen unnötigerweise steigern muß, denn nur das Verlangte wird vom Abnehmer bezahlt, was darüber ist, hat der Hersteller umsonst geleistet.

Weil jede Fasersorte eine verschiedene Behandlung im Holländer verlangt, so kann das Mischen erst dann vorgenommen werden, wenn das Mahlen beendet oder fast beendet ist. Wollte man z. B. alte und neue Lumpen schon von Anfang an zusammen mahlen, so würden die Fasern der alten zu kurz (totgemahlen) werden, ehe die neuen genügend aufgeschlossen worden sind. Dagegen kann es zuweilen vorteilhaft sein, wenn alte und spröde Lumpen mit halbfertig gemahlenen neuen statt für sich allein gemahlen werden.

In einigen Fällen, wie für die Normalpapiere, ist die Fasergruppe, z. B. Lumpen, vorgeschrieben, so daß nur die Wahl der Faserart innerhalb der Gruppe dem Hersteller überlassen bleibt.

2. Beschweren.

Unter Beschweren versteht man das Versetzen des Faserstoffes mit mineralischen weißen Zusätzen, die oft nur den Zweck haben, den Aufwand an Faserstoff zu vermindern und das Papier billiger zu machen, zuweilen aber unbedingt nötig ist, um dem Papier gewünschte Eigenschaften (Druckfähigkeit, schönere Weiße, höheres Gewicht) zu verleihen. Bei einigen Papiersorten, die zum Verpacken von Waren, welche Brutto für Netto verkauft werden (Zucker, Butter usw.), erfolgt das Beschweren weniger zugunsten des Papierfabrikanten als zugunsten des Abnehmers.

Von der zugesetzten Menge des Füllstoffs geht ein erheblicher Teil verloren, und zwar hängt die Größe des Verlustes, der bis 70 Proz. betragen kann, nicht nur von der Art und Feinheit der Füllstoffe, sondern auch von Art und Mahlungszustand des Fasermaterials ab. Je schmieriger die Fasern gemahlen sind, desto geringer sind die Füllstoffverluste. Ein recht wirksames Mittel, um die Verluste zu verringern, ist der Zusatz von Stärkekleister zu dem Faserstoff.

Die am meisten verwendeten Füllstoffe sind die nachstehenden:

a) Geschlämmter weißer Ton, der unter verschiedenen Namen Verwendung findet (Porzellanerde, Kaolin, Pfeifenerde, China-Clay), ist ein Aluminiumsilikat mit etwa 14 Proz. chemisch gebundenen Wassers. Die Güte des Kaolins hängt teils von der Weiße, teils von der Abwesenheit von groben Mineralteilchen (Glimmer, Feldspat usw.) ab.

b) Baryumsulfat wird sowohl in Form von feingemahlenem Schwerspat, wie auch gefällt unter dem Namen Blanc fixe verwendet. Das gefällte Baryumsulfat zeichnet sich durch seine reine Weiße und seine feine Verteilung aus und wird deshalb für feine

12 Teile Na_2CO_3). Die Schwerlöslichkeit der harzreichen Seifen setzt eine Grenze für das Heruntergehen mit dem Alkaligehalt. Seifen, die mehr als $^1/_8$ des Harzes in freier Form enthalten, lassen sich nur schwer ohne Rückstand auflösen, und nur mit Hilfe von besonderen Auflösevorrichtungen (Emulgatoren) können Seifen, die etwa 50 Proz. des Harzes in freier Form enthalten, in Lösung gebracht werden.

Prüfung der Harzseife. Um eine zuverlässige Durchschnittsprobe für die Analyse zu erhalten, ist es fast immer notwendig, die Seife so weit zu erwärmen, daß sie leichtflüssig wird und durch Schütteln oder Rühren mittels eines Glasstabes homogen gemacht werden kann.

Von der Seife werden dann 2 bis 3 g abgewogen, in einem Becherglas mit etwa 20 ccm heißen Wassers in Lösung gebracht, in einen 300 ccm fassenden Scheidetrichter gespült und dort mit 50 ccm $^1/_{10}$ N. Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Harz wird mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung ohne Verlust in einen zweiten, etwas größeren Scheidetrichter abgelassen, die ätherische Harzlösung zweimal mit Wasser ausgewaschen und das Waschwasser in den zweiten gelassen. Zu dem Inhalt des zweiten Trichters wird frischer Äther getan, ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung und das Waschwasser in einen Kolben abgelassen.

Die wäßrige Lösung wird nun mit $^1/_{10}$ N. Alkalilösung titriert, um festzustellen, wie viel von den zugesetzten 50 ccm Schwefelsäure noch ungesättigt enthalten sind. Wurden zum Zurücktitrieren n ccm Alkali verwendet, so sind 50 — n ccm Säure zur Neutralisation des in der Seife enthaltenen Alkalis verbraucht worden. Die Zusammensetzung der Seife wird dann wie folgt berechnet:

(50 — n) 0,0031 = Gehalt an Alkali berechnet als Oxyd Na_2O . . . in Gramm
(50 — n) 0,0293 = „ „ gebundenem Harz berechnet als Anhydrid „ „
(50 — n) 0,0302 = „ „ „ „ „ „ Hydrat „ „

Die in den beiden Scheidetrichtern enthaltenen ätherischen Lösungen werden vereinigt, und das darin enthaltene Harz wird mit $^1/_{10}$ N. alkoholischer Alkalilösung und Phenolphtalein als Indikator titriert. (Bei genauen Analysen müssen die ätherischen Lösungen eingedampft und das Harz nach Trocknen bei 110° C. gewogen werden.)

Sind zum Titrieren des Harzes m ccm verbraucht worden, so ist, weil erfahrungsgemäß 1 ccm $^1/_{10}$ Normallauge 0,034 g Harz (Harzsäuren und unverseifbares Harz) entspricht,

$m \times 0{,}0340$ = dem Gehalt an Harzsäuren und unverseifbarem Harz (Gesamtharz)
$m \times 0{,}0302$ = dem Gehalt an Harzsäure
$m\,(0{,}0340 - 0{,}0302) = m\,0{,}0038$ = unverseifbarem Harz
$0{,}0302\,(m + n - 50)$ = freier Harzsäure (Hydrat)

Eine häufig benutzte Zusammenstellung der Analysenergebnisse ist die nachstehende:

Alkali (berechnet als Oxyd, Na_2O)	Proz.
Harz gebunden (als Anhydrid)	"
Harz frei (Säurehydrat + Unverseifbares) . .	"
Wasser und Verunreinigungen (Rest) . . .	"
	100,00 Proz.

Das freie Harz wird außerdem bezogen auf das Gesamtharz in Prozent angegeben.

In Seifen, die mit viel Alkali hergestellt sind, kann neben freiem Harz auch ungebundenes Alkali enthalten sein. Zur Bestimmung des ungebundenen Alkalis, das als Carbonat und ausnahmsweise zum Teil auch als Bicarbonat in der Seife enthalten ist, werden etwa 10 g Seife in wenig Wasser gelöst, in den Scheidetrichter gebracht und dort unter Umschütteln mit Kochsalz versetzt, bis ein Teil von diesem ungelöst auf dem Boden liegen bleibt. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes wird die Lösung in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, wobei die Kochsalzschicht als Filter dient. Die im ersten Trichter enthaltene ausgesalzene Seife wird einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und das Waschwasser der ersten Lösung zugefügt.

Die Lösung, die das ganze ungebundene Alkali und etwas neutrale Seife, aber kein freies Harz enthält, wird mit 80 ccm $^1/_{10}$ N. Säure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und ätherische und wäßrige Lösungen in der oben angegebenen Weise behandelt.

Wenn zum Titrieren des Äthers n ccm und zum Titrieren der wäßrigen Lösung m ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung verbraucht wurden, so ist $80 - (m + n)\,0{,}0053$ = dem Gehalt an ungebundenem Alkali (Natriumcarbonat) in Gramm.

Die Harzseife wird, ehe sie zu dem Stoff gegeben wird, gelöst bzw. mit Wasser verdünnt, bis sie 20 bis 50 g Harz auf den Liter enthält, und bildet dann eine mehr oder weniger weiße, milchige Flüssigkeit (Harzmilch). In der Regel wird sie dem Stoff im Holländer vor dem Alaun zugesetzt, zuweilen aber auch erst nach dem Alaun.

Zum Ausfällen des Harzleimes wurde früher ausschließlich Kalialaun verwendet; nachdem es gelungen ist, das Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$) ebenso eisenfrei darzustellen, wird diese Aluminiumverbindung allgemein vorgezogen. Die oft wiederholten Versuche, Schwefelsäure statt des Aluminiumsalzes zum Leimen zu verwenden, haben bis jetzt keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert. Es gelingt zwar, mit Säure leimfeste Papiere zu erhalten, aber die Leimfestigkeit geht oft beim Lagern des Papiers verloren. Ein Teil des Aluminiumsalzes läßt sich dagegen, ohne daß sich Übelstände gezeigt haben, durch Säure ersetzen.

Die Vorgänge beim Leimen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$6\,NC_{20}H_{29}O_2 + (Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O) =$$
Harzleim — Aluminiumsulfat
1944 Teile — 666 Teile

$$Al_2(C_{20}H_{29}O_2)_6 + 3\,Na_2SO_4 + 18\,H_2O$$
Aluminiumseife — Natriumsulfat — Wasser.

Würde die Umsetzung glatt nach dieser Gleichung verlaufen, so müßte zu 3 Teilen Harz etwa 1 Teil Aluminiumsulfat genügen; die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß man, um sichere Leimung zu erhalten, etwa gleiche Mengen verwenden muß und daß, wie Wurster annimmt, die gebildete Aluminiumseife oder wenigstens ein Teil derselben sich mit dem Aluminiumsulfat weiter umsetzen muß.

$$Al_2(C_{20}H_{29}O_2)_6 + 2\,Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O =$$
Aluminiumseife — Aluminiumsulfat — Wasser

$$3\,(Al_2\,{}^{(SO_4)_2}_{(OH)_2}) + 6\,C_{20}H_{30}O_2.$$
basisches Aluminiumsulfat — Harzsäure.

Welche Menge Harz nötig ist, um eine sichere Leimung zu erhalten, hängt von der Beschaffenheit des Stoffes ab. Papiere aus sehr schmierig gemahlenem Stoff sind auch ohne jeden Leim vollkommen leimfest, röscher Stoff gibt nur mit reichlichen Mengen Harz leimfeste Papiere. Als häufig verwendete Harzzusätze dürften 2 bis 5 Proz. vom Gewicht der trocken gedachten Fasern gelten können. In dem fertigen Papier findet man gewöhnlich 60 bis 80 Proz. des dem Stoff zugesetzten Harzes wieder.

In gleicher Weise wie Harzseife lassen sich auch Fettseifen (Öl- und Stearinsäure-Seifen) zum Leimen verwenden, sie kommen aber des höheren Preises wegen nur ausnahmsweise als Zusatz zu der Harzseife bei dem Leimen von Feinpapieren in Frage.

Die Harzleimung wurde etwa 1806 von M. F. Illig erfunden.

Stärkeleimung[62]).

Die Stärke, dem Stoff entweder roh oder gekocht zugefügt, vermag zwar nicht allein so leimfest zu machen, daß das Papier sich mit Tinte beschreiben läßt, aber dadurch, daß sie den Raum zwischen den Fasern ausfüllt und die Harz- und Füllstoffteilchen zurückhält, trägt sie in so hohem Grade zur Erhöhung der Leimfestigkeit und Verminderung des Harzverbrauches bei, daß sie mit Recht zu den Leimmitteln für Papier gerechnet wird.

---

[62]) Klemm: Wochenblatt für Papierfabrikation, 1908, S. 2085. — Lutz: Bericht über die Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, 1907, S. 95.

Mineralische Leimung.

Zum Leimen von Druckpapier hat Dr. Paul Klemm ein Verfahren ausgearbeitet und in vielen Fabriken zur Ausübung gebracht, das sich auf die Verwendung von wasserlöslichen Silikaten und Aluminiumsalzen gründet[63]). Ungeachtet, daß die Einzelheiten des Verfahrens noch nicht allgemein bekannt sind, hat es bereits große Verbreitung gefunden, weil die nach demselben geleimten Papiere für Bilderdruck mehr geeignet sind, als die mit Harz geleimten.

4. Bläuen (Tonen, Nuancieren).

Um den mehr oder weniger ausgeprägten gelblichen Farbton, der auch den scheinbar rein weiß gebleichten Fasern in trocknem Zustande eigen ist, zu verdecken und den Eindruck des Reinweiß hervorzurufen, setzt man bei der Herstellung von weißen Papieren dem Stoff kleine Mengen eines blauen Farbstoffes zu. Wenn es darauf ankommt, daß das Papier dauernd weiß bleiben soll, so muß der Farbstoff vollkommen lichtecht sein. Der am meisten zum Bläuen verwendete Farbstoff, das Ultramarin, erfüllt diese Bedingung, ist aber empfindlich gegen die Einwirkung von Säuren und sauer reagierenden Salzen, weshalb es nur mit Vorsicht zu benutzen ist. Als Ersatz für Ultramarin dient seit einigen Jahren das Indanthrenblau[64]), welches sowohl vollkommen lichtecht, wie auch gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähig ist, dagegen aber nicht die aufhellende Eigenschaft in gleich hohem Grad wie das Ultramarin besitzt.

Kommt es nicht auf dauernde Lichtechtheit an, so läßt sich das Papier mit vielen Teerfarbstoffen tonen.

5. Färben.

Gefärbtes Papier kann in verschiedener Weise hergestellt werden:

1. Durch Verwendung gefärbter Lumpen oder Fasern, die infolge der Herstellungsart eine bestimmte Färbung besitzen, wie z. B. Braunschliff (Naturfarbe).
2. Durch Färben des Ganzstoffes (Färben im Stoff).
3. Durch Tränken der fertigen Papierbahn mit gelösten Farbstoffen (Färben im Blatt oder in der Bahn).
4. Durch Aufstreichen von gelösten oder aufgeschlämmten Farben auf das fertige Papier (Streichfarben).

Die beiden letzten Verfahren werden oft unabhängig von der eigentlichen Papierfabrikation ausgeübt und deshalb zu der Weiterverarbeitung des Papiers (Buntpapierfabrikation) gerechnet.

---

[63]) Klemm: Wochenblatt für Papierfabrikation (1907), S. 1983.

[64]) Wrede: Bericht über die Hauptversammlung 1907 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, S. 97.

Zum Färben im Stoff werden entweder wasserunlösliche Farben (Erdfarben, Mineralfarben, Lackfarben usw.) oder gelöste Farben verwendet[65]).

Die wichtigsten unlöslichen Farben sind: Ruß, Ocker, Ultramarin, Berlinerblau und Chromgelb. Die beiden letzten Farben werden, um eine innigere Verbindung mit den Fasern zu erhalten, oft erst im Holländer ausgefällt.

Die löslichen Farben werden entweder ohne weiteres von den Fasern aufgenommen oder durch Verwendung einer Beize (Aluminium-, Eisen-, Kupfer- und Zinnsalze) auf den Fasern ausgefällt. Hierbei ist auf das verschiedene Verhalten der Fasern zu den Farbstoffen zu achten. Einige Farben werden besser von ligninhaltigen, andere von ligninfreien Fasern aufgenommen. Für alle neuen Farbstoffe geben die Farbwerke genaue Vorschriften für die Ausführung der Färbung bei den verschiedenen Stoffzusammensetzungen.

III. Erzeugung des Papierblattes.

Aus dem zubereiteten Stoff, der vom Holländer nach der Stoff- oder Rührbütte gelassen wird, wird das Papierblatt nach dem Hand- oder Maschinenverfahren hergestellt.

A. Das Handpapier (Büttenpapier).

Die Herstellung des Handpapiers zerfällt in nachstehende Arbeitsvorgänge:

1. Schöpfen, 2. Gautschen, 3. Pressen, 4. Trocknen und 5. Leimen.

1. Das Schöpfen.

Von der Stoffbütte wird der Stoff zur Entfernung von unvollständig aufgeschlossenen Fasern (Fäden, Knötchen und Katzen) durch einen Knotenfänger nach einem etwa $1^1/_2$ cbm fassenden runden oder eckigen Gefäß, Bütte oder Schöpfbütte genannt, geleitet. Aus dieser Bütte, die mit Heizvorrichtung und Rührwerk versehen ist, entnimmt der Schöpfer durch Einführen der Schöpfform in den verdünnten Stoffbrei die zu einem Bogen nötige Fasermenge, neigt und schüttelt die herausgehobene Form, bis die Fasern gleichmäßig ausgebreitet sind und die Hauptmenge des Wassers abgelaufen ist. Nachdem noch etwas Wasser mittels einer Saugvorrichtung entfernt worden ist, übergibt der Schöpfer die Form an den Gautscher zur weiteren Behandlung.

Die Schöpfform besteht aus einem rechteckigen, mit Messingdrahtgewebe überzogenen Holzrahmen (die Form) und einem zweiten, darauf passenden offenen hölzernen Rahmen, dem Deckel. Der Deckel, welcher mit seiner Innenkante dicht auf dem Siebgewebe liegt und mit der Außenkante den Rahmen umschließt, läßt sich leicht

[65]) Erfurt: Das Färben des Papiers.

abheben.[4] Durch die Höhe des Deckels wird die Stoffmenge begrenzt und, gleiche Konzentration des Stoffbreies vorausgesetzt, die Dicke des Bogens gegeben.

Je nach der Beschaffenheit des Siebgewebes und der Art des Aufspannens des Siebes unterscheidet man gerippte Formen und Velinformen. Die ersteren geben Bogen, die mit in regelmäßiger Entfernung wiederkehrenden helleren Streifen, Rippen, versehen sind, letztere liefern dagegen einen vollkommen gleichmäßigen Bogen (Velinpapier). Die in den Handpapieren fast immer enthaltenen Wasserzeichen werden in der Weise hergestellt, daß auf das Sieb Buchstaben und Bilder von Draht genäht werden. Da durch den Draht etwas Stoff verdrängt wird, so ist das Papier an diesen Stelle dünner und erscheint in durchfallendem Licht heller.

Die Formen zu den in großer Vollkommenheit als Wasserzeichen hergestellten Porträts werden durch Hochpressen des Siebes nach den von Künstlern in Relief modellierten Prägeplatten erhalten.

2. Das Gautschen.

Der Schöpfer behält, wenn er die Form abgibt, den Deckel zurück, um ihn auf die zweite, leere Form zu legen; der Gautscher nimmt die Form und stellt sie kurze Zeit schräge, um sie abtropfen zu lassen, und drückt sie dann mit dem Bogen nach unten gegen einen auf schwach gewölbter Unterlage liegenden, feuchten Wollfilz, an dem der Bogen beim Abheben der Form haften bleibt. Die leere Form wird nun zum Schöpfer gereicht und, während die volle abtropft, der abgegautschte Bogen mit einem zweiten Filz zugedeckt, der den zweiten Bogen aufnehmen soll, usw. In dieser Weise können in der Stunde etwa 400 Bogen von mittlerer Größe geschöpft und gegautscht werden.

3. Das Pressen.

Sobald der aus Bogen und Filzen bestehende Stoß eine bestimmte Anzahl Bogen, gewöhnlich 200, erreicht hat, wird der Pauscht genannte Haufen mit einem Brett bedeckt und in einer hydraulischen oder Schraubenpresse das Wasser ausgepreßt.

Nach Herausnahme aus der Presse werden Bogen und Filze von dem Leger und einem Gehilfen auseinandergenommen, und die Bogen, genau aufeinandergelegt, einer zweiten und zuweilen nach wiederholtem Umlegen einer dritten und vierten Pressung unterworfen, ehe sie getrocknet werden.

4. Das Trocknen.

Das Trocknen erfolgt durch Aufhängen der Bogen auf Schnüren in besonderen Trockenhäusern oder im Bodenraum der Fabrik. Die Bogen müssen, damit sie nicht Beulen und Runzeln erhalten, langsam getrocknet werden.

5. Das Leimen.

Zum Leimen werden Stöße von 100 bis 200 Bogen gleichzeitig in eine 4- bis 8prozentige, mit etwas Alaun versetzte, lauwarme Lösung von Gelatine oder gutem Tischlerleim während einiger Minuten eingesenkt und umgeschwenkt, durch Pressen von dem überflüssigen Leim befreit, die Bogen auseinandergenommen und dann wieder zum Trocknen aufgehängt.

Die Leistungsfähigkeit ist bei der Herstellung des Handpapiers eine sehr geringe; mit einer Bütte lassen sich nur etwa 50 kg oder 4000 Bogen am Tage herstellen, und hierzu sind, wenn alle Arbeiten von dem Lumpensortierer bis zum Leimen und Sortieren der fertigen Bogen mit berücksichtigt werden, etwa 10 Personen erforderlich.

B. Das Maschinenpapier.

Wenn man von einigen selten benutzten Schöpfapparaten absieht, mit denen man die Herstellung eines dem Handpapier ähnlichen Erzeugnisses bezweckt und deshalb mehr oder weniger die Arbeitsvorgänge des Handverfahrens nachahmen, arbeiten die Papiermaschinen mit einem endlosen Sieb, das, sobald es in Bewegung gesetzt wird, eine ununterbrochene Papierbahn liefert, bis der Stoff aufgearbeitet ist oder ein Bruch der Papierbahn eintritt. Die Papiermaschinen werden in zwei Hauptarten eingeteilt:

a) Langsieb-Maschinen (Plansieb-Maschinen), deren Sieb auf einem Teil seines Weges eine horizontale oder schwach geneigte tischähnliche Fläche bildet, und

b) Zylindersieb-Maschinen (Rundsieb-Maschinen), deren Sieb die Mantelfläche eines Zylinders bildet.

Geschichtliches. Die Langsieb-Maschine wurde 1799 von Louis Robert in Essonne (Frankreich) erfunden. In einer für die Praxis verwendbaren Ausführung wurde sie jedoch erst in England von den Gebrüdern Fourdriniers, Donkin und anderen hergestellt. In England kam die erste Maschine 1804, in Frankreich 1816 und in Deutschland (in der Berliner Patentpapierfabrik) 1884 in Tätigkeit. 1821 wurde von Krompton das Trocknen auf mit Dampf geheizten Zylindern eingeführt. Die Zylindersieb-Maschine wurde 1805 von Josef Bramah in London erfunden.

a) Die Langsieb-Maschine.

Die Vorgänge bei der Herstellung des Maschinenpapiers entsprechen im wesentlichen denen des Handverfahrens und sind: 1. Blattbildung auf dem Siebe, 2. Abgautschen des Blattes auf der Gautsche, 3. mechanisches Entfernen des Wassers durch die Naßpressen, 4. Trocknen der Papierbahn auf den Trockenzylindern, 5. Feuchten der Bahn, 6. Glätten, 7. Teilen der Bahn der Länge nach (Längsschneider) und 8. Aufwickeln zu Rollen oder Schneiden zu Bogen (Querschneider).

Das Glätten und Querteilen des Papiers wird meistens zu der Zurichtung des Papiers gerechnet und auf Maschinen vorgenommen, die unabhängig von der Papiermaschine arbeiten.

Der in der Stoffbütte befindliche Stoff muß, ehe er auf die Maschine gelangt, nach Verdünnung mit Wasser die Sand- und Knotenfänger passieren. Zur Entnahme des Stoffes aus der Bütte dienen Schöpfräder oder Pumpen, die so geregelt werden können, daß stets die gewünschte Menge der Maschine zugeführt wird.

1. und 2. Blattbildung und Gautschen.

Durch eine breite Rinne gelangt der von Knoten und Sand befreite Stoff bei *b* (Abb. 38) auf das sich in der Richtung der Pfeile bewegende endlose Sieb *a*, wobei der Übergang von der Stoffrinne

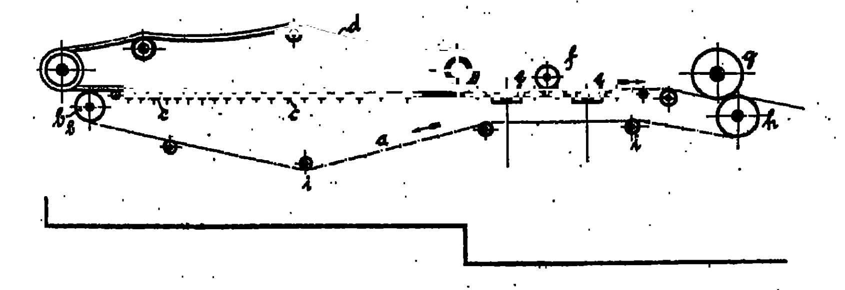


Abb. 38
Langsiebmaschine, Siebpartie.
a) Sieb. b) Brustwalze. c) Registerwalzen. d) Deckelriemen. e) Saugkästen. f) Egoutteur. g) und h) Gautschpresse. i) Spannwalzen.

zum Sieb durch einen Leder- oder Gummistoffstreifen (Auffluß- oder Siebleder) gebildet wird. Auf dem Sieb wandert der Stoff über die Siebtragwalzen *c* (Registerwalzen) und die Saugkästen *e* nach der Gautschpresse, die aus zwei mit Filzschläuchen (Manchons) überzogenen Metallwalzen *g* und *h* besteht. Das Sieb kehrt über die untere Walze zurück nach der Brustwalze *b*. Durch die Spannwalzen *i* wird dem Sieb die nötige Spannung erteilt. Um das Ausfließen des Stoffes an den Seiten zu verhindern und die Breite der Papierbahn zu begrenzen, laufen auf beiden Seiten des Siebes die Deckelriemen *d*, deren unterer, wagerechter Teil auf dem Siebe ruht und von diesem stetig mitgenommen wird. Auf dem Siebe verliert der Stoff sofort einen Teil seines Wassers, das in eine unter dem Sieb liegende Wanne fließt und von dort mittels einer Pumpe zurück nach dem Sandfang befördert wird. Ein weiterer Teil Wasser wird beim Passieren der Saugkästen *e* und der Gautschpresse entfernt. Die Entfernung des Wassers wird in hohem Grade dadurch befördert, daß das Sieb in seitlicher Richtung geschüttelt wird.

Durch die S c h ü t t e l u n g wird ferner ein gründliches Verfilzen der Fasern und eine gleichmäßige Verteilung des Stoffes bewirkt. Die zwischen den Saugkästen auf dem Siebe liegende S i e b w a l z e *f* (E g o u t t e u r, D a n d y r o l l) hat den Zweck, den Stoff zu verdichten, ebnen und, wenn gewünscht, das Papier mit Wasserzeichen zu versehen.

Nach dem Gang durch die Gautsche bleibt die Papierbahn an der oberen Walze haften (abgegautscht) und muß, wenn die Maschine in Tätigkeit gesetzt wird, von dem Arbeiter abgelöst und auf den Naßfilz übergeführt werden. Um zu verhindern, daß die Papierbahn sich um die Walze wickelt und das Sieb beschädigt, ist sie mit einem Schaber versehen, der den aufgelaufenen Stoff auffängt; zum Reinhalten und Entfernen von mitgerissenen Fasern ist ferner ein Spritzrohr ange-

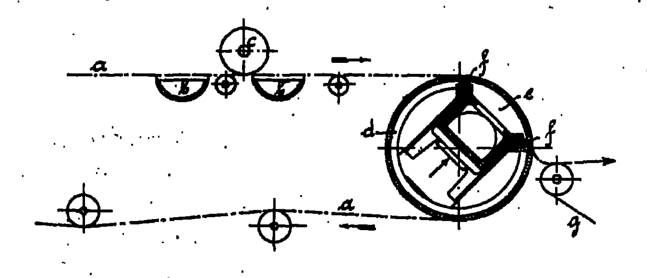


Abb. 39
Langsiebmaschine, Saugwalze.
a) Sieb. b) Saugkästen. c) Egoutteur. d) Saugwalze. e) Saugkasten.
f) Gummidichtungen. g) Filz.

bracht, dessen Wasser die Verunreinigungen in der von Schaber und Walze gebildeten Rinne nach der Seite abführt.

Die S a u g w a l z e. Statt der Gautschpresse verwendet William H. Millspaugh aus Sandusky in Verein. Staaten (Am. Pat. 895 288) die auf Abb. 39 abgebildete Vorrichtung zum Entwässern der Papierbahn. Das Sieb läuft um eine siebartig durchlöcherte Walze *d*, in der sich ein mit elastischen Streifen *f* gegen die Innenwand der Walze abgedichteter Saugkasten *e* befindet. Durch Erzeugen eines starken Vakuums in dem Saugkasten wird das Wasser auf der Strecke zwischen den beiden Abdichtungsstellen so vollständig aus der Papierbahn nach innen abgesaugt, daß die Tätigkeit der Gautschpresse ersetzt ist. Die Papierbahn wird etwas unterhalb der zweiten Abdichtungsstelle vom Zylinder abgelöst und auf den Naßfilz *g* übergeführt.

S e l b s t a b n a h m e - M a s c h i n e n. Weil es oft schwer ist, die Bahn von der Gautsche auf den Naßfilz zu überführen, so läßt man zuweilen den Naßfilz um die obere Gautschwalze laufen und das Papier vom Sieb abheben.

3. Das Pressen.

Beim Verlassen der Gautschpresse hat die Papierbahn 80 bis 85 Proz. Wasser, wovon sich noch etwa 30 Proz. durch Pressen entfernen lassen. Zu diesem Zwecke wird das auf den Filz *b* von der Gautsche *a* (Abb. 40) übergeführte Papier durch ein Walzenpaar *cc*, erste Naßpresse genannt, geführt. Die obere Walze, die aus poliertem Gußstahl oder Granit besteht, drückt hierbei direkt auf das Papier und verleiht diesem eine glatte Fläche auf der oberen Seite. Bei *d* wird die Papierbahn von dem Filz, der nach unten über mehrere Rollen zu der Gautsche zurückkehrt, abgehoben und nach oben zu dem zweiten Walzenpaar (zweite Naßpresse *ff*) geführt, durch welches es mit dem Steigfilz *e* geht. Hierbei kommt nun die untere, noch rauhe Seite mit der oberen, polierten Walze in unmittelbare Berührung,

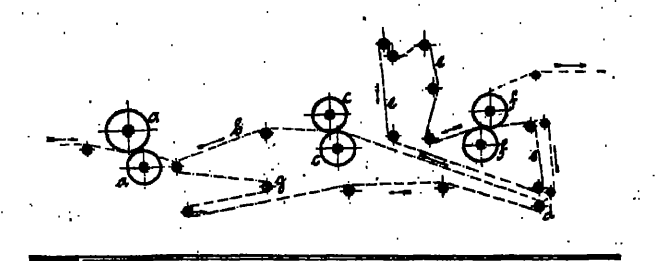


Abb. 40
Langsiebmaschine, Preßpartie.
a) Gautsche. b) Filz. c) Naßpresse. e) Steigfilz. f) Naßpresse. g) Filzspannwalze.

so daß das Papier, wenn es die Walze verläßt und nach den Trockenzylindern geführt wird, auf beiden Seiten annähernd gleich glatt ist.

Um das Wasser besser zu entfernen und eine größere Gleichmäßigkeit der Papieroberfläche zu erreichen, werden oft statt zwei, drei oder vier Naßpressen verwendet.

4. Das Trocknen.

Beim Verlassen der letzten Naßpresse wird das Papier, das jetzt etwa 50 Proz. Wasser enthält, über Rollen nach dem ersten Trockenzylinder geführt, gegen den es mittels des Trockenfilzes *l* fest angepreßt wird (Abb. 41). Mit dem Filze wandert es nun zu dem zweiten Zylinder, von dem es frei zu dem sich in entgegengesetzter Richtung bewegenden dritten Zylinder geht. Hier kommt die untere Seite der Papierbahn in Berührung mit dem Zylinder, so daß die Trocknung von beiden Seiten gleichmäßig wird. In dieser Weise wird das Papier über eine Anzahl Zylinder geleitet, bis es vollkommen trocken geworden ist. Wie viele Zylinder hierzu nötig sind, ist von der Dicke

des Papiers, von der Arbeitsgeschwindigkeit und endlich von der Vorsicht, mit der man aus Rücksicht auf die Festigkeit und Art des Papiers trocknen muß, abhängig. Maschinen, die mit sehr großer Geschwindigkeit arbeiten, brauchen 20 bis 30 Trockenzylinder.

F e u c h t g l ä t t e. Um die von Sieb und Filzen herrührenden Eindrücke zu entfernen, läßt man zuweilen das Papier, ehe es vollständig trocken geworden ist, durch ein Paar polierte, zwischen den Trockenzylindern angebrachte Hartgußwalzen *g* gehen.

Die Trockenzylinder sind aus Gußeisen hergestellt und haben abgedrehte, polierte Mantelflächen. Sie werden mit Dampf geheizt, der durch die an den Enden befindlichen Zapfen eingeleitet wird. Durch diese Zapfen wird auch das Kondensationswasser stetig abgeleitet. Für jeden Zylinder oder jede Gruppe von Zylindern sind zur Regelung

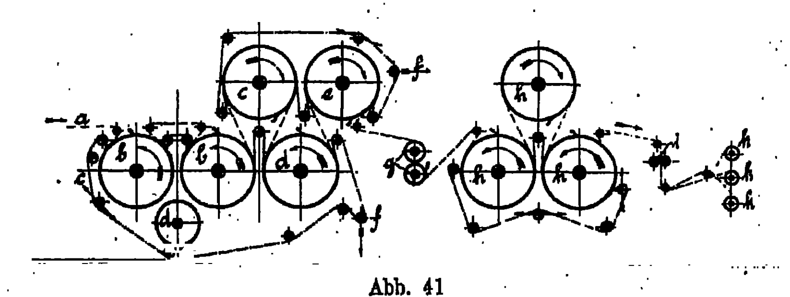


Abb. 41
Langsiebmaschine, Trockenpartie.
a) Papierbahn. b) c) d) e) und h) Trockenzylinder. f) Filzspannrollen. g) Feuchtglättwerk. i) Längsschneider. k) Papierhaspel. l) Trockenfilz.

und Überwachung des Trockenvorganges Manometer und Ventile für den Dampf angebracht.

Da von den Trockenzylindern das Wasser aus dem Papier in die Filze getrieben wird, so müssen letztere auf besonderen Zylindern (F i l z t r o c k e n z y l i n d e r n) getrocknet werden.

5. Das Feuchten.

Das von den Trockenzylindern kommende Papier ist in der Regel etwas zu trocken, um sich gut glätten zu lassen, und wird deshalb vor dem Längsschneiden, Glätten und Aufrollen gefeuchtet. Da es für das Glätten vorteilhaft ist, wenn das Papier nach dem Feuchten in Rollenform einige Zeit lagert, so wird meistens von einem Glätten direkt auf der Papiermaschine abgesehen und das Papier, nachdem die Bahn der Länge nach geteilt und aufgerollt worden ist, nach dem Lageraum gebracht. Das Feuchten erfolgt entweder durch Dampf oder fein zerstäubtes Wasser.

6. Das Glätten.

Zum Glätten werden mehrere übereinanderliegende, feinpolierte Hartgußwalzen, zwischen denen die Papierbahn geführt wird, benutzt.

7. Das Längsschneiden.

Die Teilung der Bahn der Länge nach erfolgt dadurch, daß sie zwischen zwei mit verstellbaren, tellerartig geformten Messern versehenen Wellen geführt wird. Mittels des Längsschneiders werden auch die rauhen Ränder an den Seiten der Papierbahn in Form von schmalen Streifen entfernt.

8. Das Aufwickeln.

Der Wickelapparat besteht aus einem mit Antrieb versehenen Gestell, in dem die Haspel und Wickelstangen gelagert sind. Die Haspeln, die großen Durchmesser haben, werden benutzt, wenn man das aufgewickelte Papier herunterschneiden und flach legen will; die Wickelstangen dagegen, wenn das Papier in Rollenform verwendet oder nachträglich in Bahn geglättet werden soll.

9. Das Querschneiden.

Statt das Papier aufzurollen, schneidet man es zuweilen auf einem der Papiermaschine unmitelbar angeschlossenen Apparat, dem Querschneider, auf das gewünschte Format.

Die Geschwindigkeit, mit der das Papier über die Langsiebmaschine geht, wechselt von etwa 2 bis 250 m in der Minute, die Breite des Siebes von 1 bis 4 m. Die Leistungsfähigkeit einer Maschine ist je nach Breite und Geschwindigkeit sowie der Art des Papiers 2000 bis etwa 30 000 kg Papier.

b) Die Zylindersiebmaschine.

In bezug auf die Ausführung des Siebteiles stimmt die Zylindersiebmaschine mit der auf Seite 67 abgebildeten Entwässerungsmaschine und bezüglich der Naßpressen und Trockenzylinder mit der Langsiebmaschine überein. Sie besteht oft aus mehreren in getrennten Trögen arbeitenden Zylindern, deren Bahnen in nassem Zustande vereinigt (zusammengegautscht) werden. Durch dieses Vorgehen ist es möglich, ein Papier herzustellen, das auf Ober- und Unterseite verschieden gefärbten Stoff oder in der Mitte einen ungefärbten, billigen Stoff enthält.

Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Zylinder der Rundsiebmaschine ist verhältnismäßig gering und dürfte kaum 2000 kg in 24 Stunden erreichen.

Wegen der Schöpfmaschinen und der zahlreichen Ausführungsarten der Lang- und Zylindersiebmaschinen muß auf die großen Werke über Papierfabriken hingewiesen werden.

C. Fertigstellung (Zurichtung) des Papiers.

In dem Zustande, in dem das Papier die Maschine verläßt, genügt es selten den vom Verbraucher gestellten Anforderungen und muß deshalb je nach dem Verwendungszweck der einen oder anderen Nacharbeit unterworfen werden. Für einige Papiersorten wird größere Leimfestigkeit, für andere größere Glätte verlangt, als das Leimen im Stoff und Glätten auf der Papiermaschine zu leisten vermag, usw. Die am häufigsten vorkommenden Nacharbeiten sind die nachstehenden:

Umrollen. Die Rollen, welche für Rotationsdruck bestimmt sind, müssen, damit bei dem Drucken keine Unterbrechungen stattfinden, vollkommen glatt gewickelt sein und dürfen keine Risse aufweisen. Da es nicht möglich ist, die unvermeidlichen Risse beim Wickeln auf der Papiermaschine zu verkleben, so müssen die dort hergestellten Rollen mittels eines besonderen Apparates (Umroll-) umgerollt und hierbei alle Risse sorgfältig zusammengeklebt werden.

Nachleimen. Durch die Stoffleimung gelingt es fast immer, eine für gewöhnliche Verwendungszwecke genügende Leimfestigkeit zu erhalten, wenn es sich aber darum handelt, dem Papier eine für das Beschreiben besonders glatte und angenehme Oberfläche zu erteilen oder die Festigkeit und den Griff aufzubessern, so wird das Papier entweder in Bogen oder Bahn mit tierischem Leim behandelt. Beim Leimen in der Bahn zieht man das Papier durch eine Leimlösung, preßt den überflüssigen Leim mittels Walzen ab und trocknet es durch Führen über Trockenzylinder und Windhaspel oder Aufhängen auf Stäben, die sich in einem großen Trockenraum langsam vorwärtsbewegen, bis der Leim eingetrocknet ist.

Glätten. Zum Glätten werden entweder Kalander oder Satiniermaschinen verwendet.

Die Kalander bestehen aus mehreren, übereinanderliegenden, stark gegeneinander gepreßten Walzen, von denen abwechselnd eine aus Hartguß, die andere aus stark zusammengepreßten Papierscheiben besteht. Das zwischen den Walzen gehende Papier wird je nach der Anordnung des Antriebes entweder durch Druck oder gleichzeitig Druck und Reibung geglättet. Die Kalander werden sowohl zum Glätten von Bogen wie von Papier in der Bahn verwendet.

Die Satiniermaschinen bestehen aus zwei Hartgußwalzen, deren Drehungsrichtung geändert werden kann. Beim Satinieren werden die Bogen zwischen hochpolierte Metallbleche gelegt und einige Male hin und her durch das Walzenpaar geschickt, dann umgelegt und wieder durchgeschickt, bis sie genügend glatt sind.

Querschneiden. Der Querschneider besteht aus zwei langen, geraden Messern, von denen das eine mit der Tischplatte fest verbunden, das zweite sich von oben nach unten dicht an dem festen vorbei bewegt, ferner aus einem Preßbalken, der das Papier während

des Schnittes festhält, und einer Vorrichtung, die das Papier den Messern selbsttätig zuführt.

Sortieren und Zählen. Beim Sortieren werden die Bogen einzeln durchgesehen und diejenigen, welche Flecke oder andere Fehler enthalten, weggelegt. Die Bogen, welche nur kleinere Fehler aufweisen, werden als Sekunda-Ware verkauft, die mit größeren Fehlern wandern zurück nach dem Holländer oder Kollergang.

Das geschnittene Papier wird entweder flach oder gefalzt in Kisten oder Ballen verpackt. Vom Schreibpapier werden Lagen von 5 Bogen zusammengefalzt, aufeinander gelegt und dann auf Format geschnitten. Die Formate sind sehr zahlreich und in den verschiedenen Ländern nicht übereinstimmend. Das in Deutschland von den Behörden verwendete Schreibpapier muß in gefalztem Zustande die Größe 33 : 21 cm haben und nach Ries zu 1000 Bogen gerechnet werden. Die Pakete enthalten gewöhnlich 500 Bogen.

Nach der früheren Zählungsart hatte ein Ries Schreibpapier 480 und Druckpapier 500 Bogen.

Im Handel wird das geschnittene Papier jetzt entweder nach Bogen oder nach Gewicht unter Angabe des Quadratmetergewichtes, verkauft.

IV. Herstellung besonderer Papiere.

a) Pappe (Karton).

Die Pappe unterscheidet sich von dem Papier nur durch ihre größere Dicke und Steifheit. Eine scharfe Grenze zwischen Papier und Pappe gibt es nicht, aber in der Regel pflegt man ein Erzeugnis, das sich nicht, ohne Risse zu bekommen, umbiegen läßt und dessen Dicke 0,5 mm übersteigt, als Karton oder Pappe zu bezeichnen.

Die Rohmaterialien für die Herstellung der Pappen sind Altpapier, Strohstoff, Holzschliff, Braunschliff, sowie wollhaltige und andere grobe Lumpen, die zur Fabrikation von Papier nicht geeignet sind. Die Vorbehandlung der Rohstoffe ist im Großen genommen die gleiche, wie bei der Herstellung des Papiers, jedoch können alle Arbeitsvorgänge, die zum Zwecke der Reinigung der Fasern vorgenommen werden, meistens fortfallen.

Für die Fabrikation kommen drei Verfahren in Frage:

1. Schöpfen oder Formen in der Weise, daß man mit einemmal auf das Sieb die für die gewünschte Stärke (Dicke) nötige Stoffmenge auffängt oder auflaufen läßt, wie es bei der Herstellung des Papiers mit der Hand oder auf der Maschine geschieht (geschöpfte oder geformte Pappe).

2. Durch Zusammengautschen von mehreren dünnen Stofflagen, die entweder mit der Hand geschöpft oder auf der Maschine erzeugt worden sind. Hierzu werden meistens Rundsiebmaschinen mit mehreren, bis 12 Siebzylindern, verwendet (gegautschte Pappe).

Statt Maschinen mit mehreren Sieben zu verwenden, läßt man oft die auf der Lang- oder Rundsiebmaschine von der Gautsche kommende Bahn sich auf eine Walze (Formatwalze) von bestimmtem Durchmesser so lange wickeln, bis die nötige Dicke erreicht ist, schneidet sie dann herunter und preßt in starken hydraulischen Pressen die Lagen zusammen.

Die in langen Bahnen hergestellte Pappe wird auf Trockenzylindern, die in Bogen hergestellte oder in nassem Zustande zu Bogen geschnittene, durch Aufhängen mittels Klammern in Trockenschuppen oder geheizten Trockenräumen in der Luft getrocknet.

3. Durch Zusammenkleben mehrerer Bahnen oder Bogen des bereits fertigen Papiers auf besonderen Klebmaschinen unter Verwendung von Stärkekleister oder Leim als Klebmittel.

Das Glätten der Pappe erfolgt in derselben Weise wie beim Papier. Preßspan (Glanzpappe) ist eine glänzende, sehr feste und zähe, aus festestem Rohmaterial hergestellte Pappe, die als Zwischenlage beim Pressen von Tuch und zuweilen auch statt Metallblechen beim Satinieren des Papiers Verwendung findet.

b) *Kunstdruckpapier.*

Das Kunstdruckpapier (Streichpapier) ist ein auf beiden Seiten mit einem dünnen Mineralanstrich versehenes Papier, das zur Anfertigung von illustrierten Druckwerken dient. Der Anstrich, welcher aus einem feinen mineralischen Pulver (Kaolin, Gips oder Baryumsulfat) und einem Bindemittel (Leim oder Kasein) besteht, wird auf besonderen Maschinen aufgetragen und mit quer über der Bahn hin und her gehenden Bürsten verteilt und geebnet. Zum Trocknen wird die Bahn von Stäben aufgefangen, die von einer endlosen Kette langsam durch den Trockenraum fortbewegt werden.

c) *Chromodruckpapier.*

Das Chromopapier, das zur Aufnahme von lithographischen Buntdrucken dient, ist nur einseitig, aber ziemlich dick gestrichen. Sowohl Kunstdruck- wie Chromopapier werden gewöhnlich sehr stark geglättet.

d) *Buntpapier.*

Unter Buntpapier versteht man ein Papier, das nachträglich auf einer oder beiden Seiten mit Farbe versehen worden ist.

Das Anbringen der Farbe kann in verschiedener Weise erfolgen:

1. Durch Tränken der Bahn mit einer gelösten Farbe (Färben in der Bahn).
2. Durch Auftragen und Verstreichen gelöster oder unlöslicher, mit einem Bindemittel versehener Farbe (Streichfarben).
3. Durch Abheben der auf einer Flüssigkeit schwimmenden Farbe mittels des zu färbenden Bogens (Marmorpapier).
8. Durch Bedrucken mit gravierten Platten oder Walzen.

e) Pergamentpapier.

Zieht man ein ungeleimtes Papier durch starke Schwefelsäure (etwa 60° Bé), so werden die Fasern auf der Oberfläche chemisch verändert und es entsteht eine im feuchten Zustande klebrige Verbindung (Amyloid), die die Fasern innig miteinander verbindet und die Zwischenräume schließt. Die überschüssige Säure wird durch Abpressen und Waschen gründlich entfernt, damit sie nicht beim Trocknen und Lagern des Papiers dieses zerstört. Da das Pergamentpapier nach dem Trocknen hornartig hart und spröde ist, so wird dem letzten Waschwasser etwas Glyzerin zugesetzt, welches durch seine wasseranziehende Kraft das vollständige Austrocknen verhindert.

Das Pergamentpapier ist fettdicht und zerfällt nicht beim Liegen im Wasser oder in Berührung mit Alkalien und verdünnten Säuren. Aus diesem Grunde wird es als Packmaterial für fettige und nasse Waren, sowie als Trennungsmembran für osmotische Zwecke verwendet.

Wenn mehrere mit Säure oder konzentrierter Zinkchloridlösung behandelte Papierbahnen vor dem Waschen zusammengepreßt werden, so erhält man eine zähe und äußerst feste Pappe (Vulcan fiber), die zur Herstellung von Stuhlsitzen, Reisekoffern und ähnlichen Gegenständen Verwendung findet.

B. Papierprüfung.[98])

1. Zerreißfestigkeit, Dehnung und Falzbarkeit.

Eine große Zerreißfestigkeit wird nur bei verhältnismäßig wenigen Verwendungsarten des Papiers verlangt, sie ist aber auch für solche Papiere, die, wie z. B. Schreib- und Druckpapier, keiner erheblichen Beanspruchung ausgesetzt sind, erwünscht, weil sie Gewähr dafür bietet, daß zu der Herstellung des Papiers gutes Fasermaterial verwendet wurde.

Die Prüfung auf Festigkeit und Dehnbarkeit erfolgt durch Zerreißen von Streifen aus den beiden Hauptrichtungen (Maschinen- und Querrichtung) auf besonderen Apparaten, auf denen die Bruchlast in Kilogramm und die Dehnung in Prozent abgelesen werden kann. Das Prüfen von Streifen in beiden Richtungen ist notwendig, weil die Werte sowohl für die Festigkeit wie Dehnung in Maschinen- und Querrichtung sehr verschieden sind.

Für die Beurteilung der Festigkeit wird jedoch nicht die Bruchlast, sondern die sog. Reißlänge benutzt. Die Reißlänge, welche angibt, wie lang ein frei aufgehängter Streifen des Papiers sein muß, um infolge seines Eigengewichts zu reißen, wird, in Metern ausgedrückt, erhalten, wenn man die am Apparat abgelesene Bruchlast mit dem Gewicht eines Meters des geprüften Streifens dividiert oder mit der sog. Feinheitsnummer multipliziert.

$$\text{Feinheitsnummer} = \frac{\text{Länge des Probestreifens in Meter}}{\text{Gewicht des Probestreifens in Kilogramm}}.$$

Wenn R = Reißlänge in Metern, P = Bruchlast in Kilogramm, g = Gewicht eines Quadratmeters in Gramm und b = Breite des Probestreifens in Metern, so ist:

$$R = \frac{P \times 1000}{g \times b}.$$

Für Reißlänge und Dehnung sind die Mittel aus den für die beiden Richtungen ermittelten Werten maßgebend.

---

[98]) Herzberg: Papierprüfung, 5. Aufl. (1921). — Klemm: Handbuch der Papierkunde (1904). — Mitteilungen des königlichen Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde-West. — Behrens: Anleitung zur mikroskopischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, Heft 11 (1906).

Die Falzfähigkeit wird durch Prüfen auf dem Schopperschen :apparat bestimmt. Die Prüfung erfolgt in der Weise, daß ein ifen unter bestimmten Bedingungen so lange an einer Stelle hin- horgebogen wird, bis er an der beanspruchten Stelle bricht. Die :ahl der Biegungen (einmal hin und her), die das Papier bis zum ch-aushält, gibt das Maß für die Falzfähigkeit und wird Falz- l genannt.

Für die amtliche Papierprüfung sind nachstehende Festigkeits- sen maßgebend:

ıse	Mittlere Reißlänge in Metern	Mittlere Dehnung in Hundertsteln der ursprünglichen Länge in Proz.	Zahl der Doppelfalzungen nach Schopper	Die Falzklassen (s. Spalte 4) sind:
1	6000	4	190	0 = 0—2 Doppelfalzungen
2	5000	3,5	190	1 = 3—6 „
3	4000	3	80	2 = 7—19 „
4	3000	2,5	40	3 = 20—39 „
5	2000	2	20	4 = 40—79 „
6	1000	1,5	3	5 = 80—189 „
				6 = 190—999 „
				7 = 1000 und mehr Doppelfalzungen

Bruchlast, Dehnung und Falzklasse werden bei 65 Proz. relativer Luft- :htigkeit ermittelt. Der Berechnung der Reißlänge wird das Gewicht der 100° C getrockneten Probestreifen zugrunde gelegt.

Quadratmetergewicht, Dicke und Raumgewicht.

Das Quadratmetergewicht wird gewöhnlich durch Ausschneiden l Abwägen eines Quadratdezimeters ermittelt. Zum Ausschneiden rden Schablonen und zum Abwägen kleine empfindliche Zeiger- gen verwendet.

Zur Bestimmung der Dicke wird eine Mikrometerschraube oder Schoppersche Papierdickenmesser verwendet.

Das Raumgewicht (= Gewicht eines Liters in Kilogramm) wird aus n Quadratmetergewicht und der Dicke berechnet. Wenn die Dicke Millimeter = d und das Quadratmetergewicht in Gramm = g ist, ist:

$$\text{das Raumgewicht} = \frac{g}{d \cdot 1000}$$

Das Raumgewicht wechselt von etwa 0,35 (bei Löschpapier) bis 5 (bei Pergamynpapier).

3. Füllstoffgehalt.

Der Gehalt an Füllstoffen wird durch Veraschen einer abgewogenen Menge Papier, gewöhnlich 1 g, und Wägen der Asche bestimmt. Da einige Füllstoffe, wie z. B. Gips und Kaolin, Kristallwasser oder chemisch gebundenes Wasser enthalten, das bei dem Trocknen in dem Papier verbleibt, aber beim Veraschen entweicht, so muß dieses, wenn es sich um die Feststellung der Füllstoffverluste bei der Fabrikation oder sonst auf Genauigkeit ankommt, berücksichtigt werden.

Die Art der in der Asche enthaltenen Füllstoffe sowie die Menge der einzelnen Bestandteile wird unter Berücksichtigung, daß es sich in der Regel nur um Kaolin (Aluminiumsilikat + Wasser), Asbestine oder Talkum (Magnesiumsilikate), Gips (Calciumsulfat + Wasser) und Schwerspat (Bariumsulfat) handelt, nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

4. Mikroskopische Ermittelung der Faserstoffe.

Von dem zu prüfenden Papier werden 2 bis 3 qcm in einem Reagierzylinder mit etwa 2proz. Natronlauge aufgekocht und kräftig umgeschüttelt, bis es vollkommen in einen gleichmäßigen Faserbrei verwandelt worden ist. Der Inhalt des Zylinders wird dann auf ein Sieb aus feinmaschigem Drahtgewebe gegossen und die Fasern mit Wasser leicht gewaschen.

Zur Herstellung der Präparate wird eine Jod-Jodkaliumlösung oder Chlorzinkjodlösung verwendet.

Die Jod-Jodkaliumlösung besteht aus 6 Tl. Jod, 10 Tl. Kaliumjodid, 10 Tl. Glyzerin und 90 Tl. Wasser.

Die Chlorzinkjodlösung wird hergestellt aus 100 Tl. Zinkchlorid, 10,5 Tl. Kaliumjodid, 0,5 Tl. Jod und 75 Tl. Wasser.

Nach der Färbung, die die verschiedenen Faserarten beim Präparieren mit diesen Lösungen im Mikroskop zeigen, lassen sie sich in drei Gruppen teilen.

Gruppe I. Fasern, die in der Natur unverholzt vorkommen, werden von Jod-Jodkaliumlösung braun, von Chlorzinkjodlösung rot gefärbt. Zu dieser Gruppe gehören die Lumpenfasern: Leinen, Hanf und Baumwolle, ferner Ramie und ein Teil der im Esparto und Manilahanf enthaltenen Fasern.

Gruppe II. Fasern, die ursprünglich verholzt waren, aber durch chemische Behandlung von dem Lignin befreit worden sind, werden von Jod-Jodkaliumlösung grau oder schwach braun, mit Chlorzinkjodlösung blau gefärbt. Zu dieser Gruppe gehören die Zellstoffe: Holz-, Stroh-, Jute-, Manila-, Esparto- u. a. Zellstoffe.

Von einem leimfesten Papier wird verlangt, daß 0,75 mm breite Striche weder durchschlagen noch auslaufen. Wenn es auf den Grad der Leimfestigkeit ankommt, so stellt man fest, bis zu welcher Strichbreite das Papier bezogen werden kann, ohne daß Auslaufen oder Durchschlagen stattfindet.

Für die Prüfung wird in Preußen Eisengallustinte von Leonhardi am meisten verwendet.

Der Harzleim wird durch Auskochen des Papiers mit Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure und Eindampfen des Auszuges nachgewiesen. Der Rückstand muß in der Wärme klebrig und nach dem Kaltwerden hart und spröde sein. Ein in der Kälte weicher Rückstand deutet auf Fett oder Wachs.

In einfacher Weise wird das Harz durch Auftropfen von Äther auf das Papier erkannt; bei Anwesenheit von Harz hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein durchscheinender Ring.

Zur Bestimmung der Menge des Harzes werden etwa 10 g Papier zuerst im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen und dann dreimal mit etwa 5proz. Natronlauge ausgekocht. Die Auszüge werden angesäuert und das Harz (zusammen mit dem mit Äther ausgezogenen) mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen und Eindampfen der Ätherlösung wird der Rückstand eine Stunde bei 110° C getrocknet und gewogen.

Tierleim (Gelatine) wird durch Auskochen des Papiers mit Wasser und Fällen mit Tanninlösung nachgewiesen. Wenn Stärke enthalten ist, so wird sie, ehe mit Tannin gefällt wird, mit Jodlösung unter Zusatz von etwas Chlorammonium ausgefällt und abfiltriert. Quantitativ wird der Tierleim durch Bestimmung des Stickstoffs ermittelt.

Kaseinleim wird mit verdünnter Lauge in Lösung gebracht, mit Säure ausgefällt und der Niederschlag auf Stickstoff geprüft (durch Erhitzen mit Natronkalk).

Stärke wird am leichtesten durch Einlegen des Papiers in eine verdünnte Jodlösung nachgewiesen; je nach der Menge der Stärke färbt sich das Papier hellblau bis blauschwarz. Für quantitative Bestimmung muß sie durch Behandlung mit Säure oder Diastase in Zucker übergeführt und dieser in üblicher Weise bestimmt werden.

6. Nachweis von schädlichen Bestandteilen.

Im Papier können von der Fabrikation herrührende Verunreinigungen enthalten sein, die die Dauerhaftigkeit des Papiers beeinträchtigen oder eine schädliche Einwirkung auf die in demselben eingewickelten Gegenstände ausüben. Solche Verunreinigungen sind: freies Chlor, freie Säuren, Sulfide und größere Mengen sauer reagierende Salze.

8. Saugfähigkeit.

Die Saugfähigkeit eines Papiers wird beurteilt nach der Höhe, bis zu der Wasser in 10 Minuten in einem senkrecht in dasselbe eintauchenden Streifen emporsteigt.

Nach Klemm wird Löschpapier in nachstehender Weise eingeteilt:

Saughöhe nach 10 Minuten	Saugfähigkeit
weniger als 20 mm	ungenügend
20—40 „	schwach
41—60 „	mittel
61—90 „	groß
mehr als 90 „	sehr groß.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Lei[p]

Jahresbericht
über die Leistungen der
Chemischen Technolo[gie]
für das Jahr 1920.

66. Jahrgang.

Bearbeitet von

Prof. Dr. B. Rassow und Dr. Paul F. Schm

1. Abteilung: Unorganischer Teil.
XXXII, 672 Seiten mit 249 Abbildungen. 1921. Preis M. 136.—, geb.

2. Abteilung: Organischer Teil.
XXIII, 549 Seiten mit 103 Abbildungen. 1921. Preis M. 136.—, geb.

Während des Krieges sind nachstehende Bände vom „Jahresbe[richt über] die Leistungen der chemischen Technologie" erschienen:

1914. 60. Jahrgang. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. XXIV, [...] mit 328 Abbildungen. 1915. ℳ 42.50, geb.
2. Abteilung: Organischer Teil. XVIII, 530 [...] 101 Abbildungen. 1915. ℳ 42.50, geb.

1915. 61. Jahrgang. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. XIX, 520 [...] 259 Abbildungen. 1916. ℳ 42.50, geb.
2. Abteilung: Organischer Teil. XIV, 445 [...] 62 Abbildungen. 1916. ℳ 42.50, geb.

1916. 62. Jahrgang. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. XVI, 451 [...] 244 Abbildungen. 1917. ℳ 42.50, geb.
2. Abteilung: Organischer Teil. XIV, 344 [...] 59 Abbildungen. 1917. ℳ 42.50, geb.

1917. 63. Jahrgang. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. XV, 454 [...] 243 Abbildungen. 1918. ℳ 42.50, geb.
2. Abteilung: Organischer Teil. XII, 316 [...] 76 Abbildungen. 1918. ℳ 42.50, geb.

1918. 64. Jahrgang. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. XVI, 390 [...] 187 Abbildungen. 1919. ℳ 42.50, geb.
2. Abteilung: Organischer Teil. XIII, 259 [...] 45 Abbildungen. 1919. ℳ 42.50, geb.

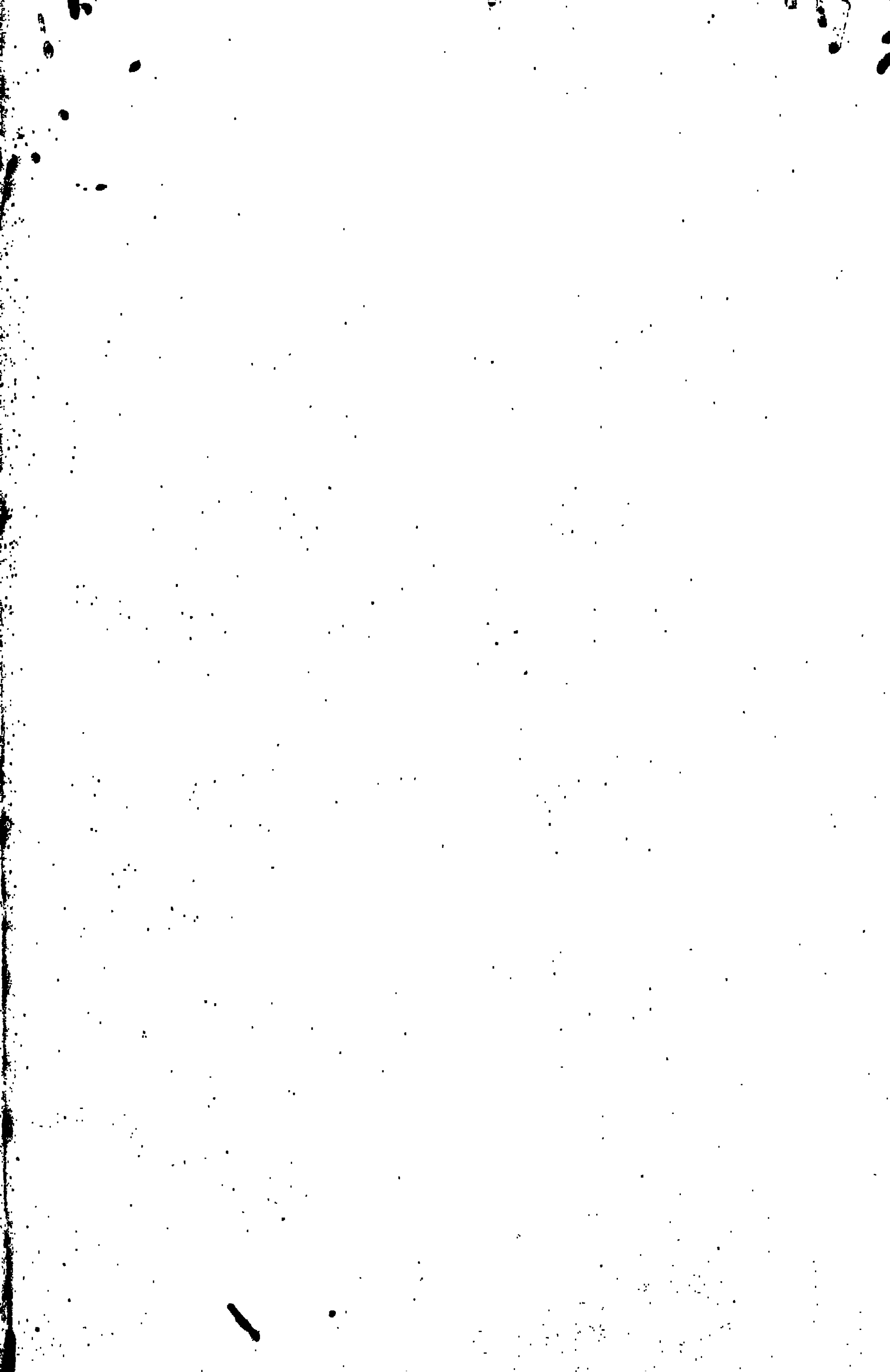
1919. 65. Jahrgang. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. XXVI, [...] mit 235 Abbildungen. 1920. ℳ 108.—, geb.
2. Abteilung: Organischer Teil. XIX, 457 [...] 57 Abbildungen. 1920. ℳ 108.—, geb.

Einbanddecken zu den einzelnen Bänden können zum Preise vo[n ...] pro Decke bezogen werden.

Vollständige Reihen der Jahrgänge 1—65 (1855—1919), allerdings [...] gang 2, stehen noch in ganz wenigen Exemplaren zur Verfügung. [...] auf Anfragen bereitwilligst.

Chemiker-Zeitung: ... Von allen Jahrbüchern und Jahresber[ichten über] chemische Technologie, die im Laufe der Zeiten aufgekommen si[nd, hat der] vorliegende allein sich erhalten, ein Zeichen, daß er den Bedürfnisse[n] am ehesten entspricht.

Bei Lieferungen nach dem Ausland kommen zu vorstehenden Preisen die nach [...] ordnung für Auslandlieferungen festgesetzten Zuschläge hinzu.



Freies Chlor weist man nach durch Übereinanderschichten von Abschnitten des zu prüfenden Papiers und mit destilliertem Wasser angefeuchtetem Kaliumjodidstärkepapier. Wenn freies Chlor oder andere ähnlich wirkende Bestandteile enthalten sind, so zeigen die Papiere die blaue Jodstärkefärbung.

Zum Nachweis von freier Säure laugt man das Papier mit heißem Wasser aus und prüft den Auszug mit Kongorotpapier, das sich bei Anwesenheit einigermaßen beträchtlicher Mengen freier Säure blau färbt, gegen sauer reagierende Salze dagegen unempfindlich ist. Geringe Mengen freier Säure und sauer reagierende Salze weist man mit blauem Lackmuspapier nach.

Sulfide werden nachgewiesen durch Erhitzen des mit Essigsäure angefeuchteten Papiers in einem Reagierzylinder, dessen Öffnung mit einem mit Bleiessig getränkten Papier zugedeckt ist.

Da es oft vorkommt, daß Papiere, welche zum Einwickeln von Metallwaren dienen, schädliche Bestandteile enthalten, deren Nachweis auf chemischem Wege nicht gelingt, so stellt man, um zu ermitteln, ob es für diesen Zweck geeignet ist, praktische Versuche (Wickelversuche) an. In das Papier werden polierte Bleche oder Blätter von dem Metall, für welches das Papier als Umschlag dienen soll, eingewickelt, die so gewonnenen Pakete unter verschiedenen äußeren Bedingungen (erhöhte Temperatur und Luftfeuchtigkeit) einige Zeit aufbewahrt und das Verhalten der Metalle von Zeit zu Zeit beobachtet. Um festzustellen, daß etwaiges Anlaufen des Metalls nicht durch zufällige äußere Ursachen bedingt sind, werden gleichzeitig blinde Versuche mit einem bekannten, vollkommen reinen Papier angesetzt.

7. Nachweis der Neigung des Papiers zum Vergilben.

Unter der Einwirkung von Licht, Luft und Wärme verändern alle Papiere mehr oder weniger ihre ursprüngliche Farbe. Am schnellsten vergilben Papiere, die Holzschliff oder andere verholzte Fasern enthalten oder mit licht- und luftempfindlichen Farben getönt oder gefärbt sind, aber auch Papiere, die keine Holzsubstanz oder empfindliche Farbe enthalten, können infolge der (von Klemm nachgewiesenen) Anwesenheit von fett- oder harzsaurem Eisen schnell vergilben.

Die Neigung zur Vergilbung wird am besten durch Belichten des Papiers in der Sonne nachgewiesen. Je nach der Empfindlichkeit treten dann wahrnehmbare Farbenänderungen nach Minuten, Stunden oder Tagen ein.

Klemm extrahiert mittels Äther und Alkohol das fett- und harzsaure Eisen aus dem Papier, bestimmt das in dem Auszug enthaltene Eisen und zieht aus dessen Menge einen Schluß auf die Neigung zum Vergilben. Der Eisengehalt schwankt von 0,2 bis 10 g in 100 kg Papier.

Gruppe III. Fasern, die noch verholzt sind, sowie Wolle und Seide, färben sich mit beiden Lösungen gelb oder braungelb. Zu dieser Gruppe gehören Holzschliff, rohe Jute, Strohstoff und andere unvollständig aufgeschlossene Fasern.

Nach den Bestimmungen über das von den Staatsbehörden zu verwendende Papier sind folgende Stoffklassen vorgesehen:

I. Papiere nur aus Hadern (Leinen, Hanf, Baumwolle).

II. Papiere aus Hadern mit höchstens 25 Proz. Zellstoff (aus Holz, Stroh, Esparto, Jute, Manila, Adansonia usw.), jedoch unter Ausschluß von verholzten Fasern.

III. Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung, jedoch unter Ausschluß von verholzten Fasern.

IV. Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung.
Aschengehalt der Papiere aller Stoffklassen beliebig.

Wegen der Unterscheidung der zu einer Gruppe gehörigen Fasern, die auf Grund der verschiedenen Form und Größe der einzelnen Elemente geschehen muß, wird auf die bereits auf Seite 10 u. ff. gegebenen Beschreibungen und Abbildungen sowie auf die Werke über Papierprüfung hingewiesen.

Für die Unterscheidung der Gruppen auf Grund der Färbung wird eine 50fache, für die Unterscheidung der zu einer Gruppe gehörigen Fasern eine 200fache und zur Beurteilung des Mahlungszustandes eine 20- bis 30fache Vergrößerung benutzt.

Um den Verholzungsgrad eines Zellstoffes zu beurteilen, färbt man nach Klemm die Fasern mit Malachitgrün, oder nach Behrens erst mit Malachitgrün und dann mit Kongorot (Doppelfärbung) und präpariert mit Wasser. Nach dem ersteren Verfahren erscheinen die noch etwas verholzten Fasern im mikroskopischen Bilde grün, die unverholzten farblos, nach dem zweiten sind die verholzten grün, die unverholzten rot gefärbt.

Zum Nachweis von verholzten Fasern ohne Zuhilfenahme des Mikroskops wird das zu prüfende Papier mit einer Lösung von Phlorogluzin (2 g werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt) betupft. Je nach dem Gehalt an Holzschliff färbt sich das Papier hierbei mehr oder weniger stark rot. Um festzustellen, ob die Färbung durch Holzschliff und nicht durch Farbstoffe, die mit Säure allein Rotfärbung geben, bedingt ist, wird das Papier auch mit Säure betupft.

5. Bestimmung der Leimfestigkeit und der Art der Leimung.

Zur Bestimmung der Leimfestigkeit wird das Papier mittels einer Ziehfeder mit Tintenstrichen von verschiedener Breite (0,5, 0,75, 1,0, 1,25 usw. mm) bezogen. Die Tinte läßt man, ohne abzulöschen, trocknen und beobachtet, ob die Striche ausgelaufen oder durchgeschlagen sind.

zum Garkochen nötige Höhe von 120 bis 135° C steigen kann, wird, sobald der Druck eine gewisse Grenze erreicht hat, durch Öffnen eines Ventils dauernd etwas schweflige Säure herausgelassen (Abgasen, Abblasen). Durch Regeln des Abblasens und der Zufuhr von Heizdampf läßt sich erfahrungsgemäß die günstigste Temperatur ohne übermäßige Steigerung des Druckes innehalten. Das herausgelassene Gas wird gekühlt, in den Säurebehälter eingeleitet und dort absorbiert. Die abgeblasene schweflige Säure beträgt $^1/_5$ bis zu $^1/_3$ der Gesamtmenge.

Die Kochdauer wechselt mit der Konzentration der Lösung und mit der Geschwindigkeit, mit welcher die Temperatur gesteigert wird innerhalb sehr weiter Grenzen, von 8 bis 80 Stunden. Für die Güte des Stoffes und für die Höhe der Ausbeute ist lange Kochzeit, schwache Säure und niedrige Temperatur vorteilhaft.

Der Verlauf des Kochprozesses wird gegen Ende der Kochung durch Entnahme von Stoff- und Laugenproben beobachtet. Sobald die Laugenprobe auf Zusatz von Ammoniak nur einen geringen Niederschlag von Monosulfit gibt, muß schnell mit dem Kochen aufgehört werden, weil der Stoff sich sonst dunkel färbt (verbrennt).

Ist der Stoff fertig, so werden schweflige Säure und Dampf ausgeblasen, gekühlt und nach den Säurebehältern geleitet. Wenn besondere Behälter zum Waschen vorhanden sind, so wird der letzte Teil des Dampfdruckes zum Überführen des Stoffes in diesen verwendet, sonst wird die Kochlauge abgelassen und der Stoff im Kocher selbst gewaschen.

c) *Zerfasern (Defibrieren) und Trennen von Ästen und Splittern.*

Die Fasern des gewaschenen Stoffes haften noch leicht zusammen und enthalten außerdem unaufgeschlossene oder halbaufgeschlossene Astteile und Splitter, die, wenn sie auf mechanischem Wege gewaltsam aufgeschlossen werden, den Stoff verunreinigen würden. Die Apparate, mit denen die Fasern voneinander getrennt werden, müssen deshalb so arbeiten, daß die Äste unversehrt bleiben. Statt der früher zu diesem Zweck verwendeten Stampfwerke werden jetzt fast ausschließlich die von Kirchner und Kleine[65]) zuerst entworfenen „Quirle" (Separatoren) in verschiedenen Ausführungen verwendet (Abb. 36). Diese bestehen aus einer mit nach innen gerichteten Holzstäben versehenen, geneigten Trommel, in der ein oder zwei, ebenfalls mit Holzstäben besetzte Wellen sich drehen. Durch eine Öffnung am oberen Ende der Trommel wird der Stoff hineingeworfen und infolge der knetenden Wirkung des Apparates am unteren Ende zerfasert und breiförmig herausgebracht, ohne daß die Äste zerquetscht oder zerteilt worden sind. Der so aufgeschlossene Stoff geht nun, nachdem er mit viel Wasser verdünnt worden ist, nach dem Ast- und Splitterfänger

---

[65]) Kirchner: Das Papier, III B u. C, S. 484.

der Methylalkoholmenge). Ein aus Fichtenholz gewonnenes Rohöl enthielt 30 Proz. Methylsulfid, 3,5 Proz. Methyldisulfid und 3 Proz. Methylmerkaptan. Das Methylsulfid $CH_3S\,CH_3$, welches bei 37° kocht, hofft man als Lösungsmittel verwenden zu können.

Die Entstehung und das Entweichen des Methylmerkaptanes und des Methylsulfides während des Kochens des Stoffes und Eindampfens der Ablaugen bildet bei dem Sulfatverfahren einen großen Übelstand, weil beide Körper so unangenehm und intensiv riechen, daß sie die Umgebung der Fabrik auf meilenweite Entfernung belästigen.

Nach Klason[49]) werden die Gerüche am besten durch Kondensieren der Kochergase vermieden. Das bereits bei +5° C. siedende Merkaptan bleibt jedoch hierbei in Gasform und muß durch Frischlauge absorbiert werden, die, sobald sie gesättigt ist, allmählich in den Sodaofen eingeleitet wird. Um die Entwicklung der übelriechenden Gase beim Verbrennen der Ablauge zu vermeiden, wird zweckmäßig der rotierende Ofen verwendet. Wenn die Lauge möglichst stark eingedickt und die Verbrennung im Generator so geleitet wird, daß die Flamme durch den ganzen rotierenden Ofen streicht, so werden die Schwefelverbindungen fast vollständig verbrannt.

Zum Nachweisen und Trennen von Schwefelwasserstoff und Merkaptan verwendet Klason Quecksilbercyanid:

1. $Hg(CN)_2$	+ $2\,HSCH_3$	= $Hg(SCH_3)_2$	+ $2\,HCN$
Quecksilbercyanid	Merkaptan	Quecksilbermerkaptid	Cyanwasserstoff
2. $Hg(CN)_2$	+ HgS	= H_2S	
		Quecksilbersulfid	+ $2\,HCN$.

Das Merkaptid wird durch Kochen mit Salzsäure zerlegt:

$$Hg(SCH_3)_2 + HCl = Hg\begin{matrix}SCH_3\\Cl\end{matrix} + H\,SCH_3.$$

Das Merkaptan wird in Alkohol absorbiert und mit Jod titriert:

$$2\,HSCH_3 + 2\,J = CH_3\,SS\,CH_3 + 2\,HJ.$$

Abwässer. Die Abwässer der Natron- und Sulfatfabriken stammen fast ausschließlich von den Waschholländern und enthalten neben etwas sehr feinem Zellstoff die in den Ablaugen vorhandenen Bestandteile in so stark verdünntem Zustande, daß sie meist ohne besondere Vorsichtsmaßregel in die Flüsse abgelassen werden können.

2. Das Sulfitverfahren.

Das Holz wird hierbei durch Kochen mit einer Bisulfitlösung aufgeschlossen und die Ablauge, aus der die schweflige Säure und die verwendete Base nicht wiedergewonnen worden können, in den Fluß

[49]) Klason: Bericht über die Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, 1908, S. 32.

lässig und wirtschaftlich vorteilhaft dürfte etwa 33° C gelten können. In einzelnen Fällen wird es jedoch vorgezogen, erheblich höher, bis zu 65° C, zu gehen.

R e a k t i o n. Die gewöhnliche Chlorkalklösung ist wegen ihres Ätzkalkgehaltes immer stark alkalisch und wird erst, nachdem sie längere Zeit im Holländer umgelaufen ist und hierbei Gelegenheit gefunden hat, Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen, allmählich neutral oder schwach sauer. Da der Bleichprozeß, solange freies Alkali vorhanden ist, nur langsam fortschreitet, so sucht man häufig den Vorgang durch Zusatz einer Säure zu beschleunigen. Hierzu wird mit Vorliebe Schwefelsäure verwendet, weil sie leichter eisenfrei zu haben ist als die Salzsäure, die sonst wegen der Leichtlöslichkeit ihres Kalksalzes und des niedrigern Preises vorzuziehen wäre.

Die Säure muß, ehe sie dem Holländerinhalt zugefügt wird, stark verdünnt werden, weil sonst die beim Eingießen von ihr unmittelbar getroffenen Fasern verbrannt oder wenigstens geschwächt werden. Da die Mineralsäuren, auch wenn sie sehr stark verdünnt sind, bei längerer Einwirkung eine schädliche Wirkung auf die Fasern ausüben und sich durch Waschen mit Wasser allein nur sehr schwer vollkommen entfernen lassen, so hat man versucht, sie ganz oder teilweise durch organische Säuren, z. B. Essig- oder Oxalsäure, zu ersetzen. Diese wirken in ähnlicher Weise wie die mineralischen auf die Bleichflüssigkeit, üben aber keine schädliche Wirkung auf die Fasern aus, wenn sie in Überschuß verwendet werden sollten. Ungeachtet ihrer großen Vorzüge haben sich jedoch die organischen Säuren wegen des hohen Preises nicht einbürgern können.

Um nicht so viel organische Säure verwenden zu müssen, kann man nach L u n g e s Vorschlag[27]) den größten Teil des Alkalis mit Mineralsäure sättigen und dann organische Säure bis zur schwach sauren Reaktion des Stoffes zufügen.

Die elektrolytischen Laugen sind, wenn sie nicht der Haltbarkeit wegen absichtlich mit Alkali versetzt wurden, neutral oder schwach sauer, und brauchen deshalb in der Regel keinen Säurezusatz, um den Bleichprozeß einzuleiten und zum schnellen Ende zu führen.

A n t i c h l o r. Um nach dem Bleichen die letzten, durch Waschen mit Wasser schwer zu entfernenden Chlor- und Säurereste zu beseitigen, werden einige, gewöhnlich als Antichlor bezeichnete Chemikalien dem Stoffe zugesetzt, deren Umsetzungsprodukte nach beendigter Einwirkung wieder gut ausgewaschen werden müssen. Unter diesen Mitteln sind Natriumthiosulfat, die Salze der schwefligen Säure und Ammoniak die wichtigsten.

D a s N a t r i u m t h i o s u l f a t („unterschwefligsaures Natrium", Antichlor) bildet große, durchsichtige Kristalle von der Zusammen-

[27]) D.R.P. Nr. 31 741, 1884.

Chemische Technologie des Papiers

Bearbeitet

von

Prof. G. Dalén

Ständiges Mitglied im staatlichen Materialprüfungsamt
zu Berlin-Dahlem

Zweite, verbesserte Auflage

Mit 41 Abbildungen und einer Tafel im Text



1 9 2 1

Leipzig / Verlag von Johann Ambrosius Barth